

# レーザー推進技術を利用した表面反応制御とそのSTM観測

著者	高岡 毅
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/39777">http://hdl.handle.net/10097/39777</a>



---

レーザー推進技術を利用した表面反応制御とその STM 観測

---

16350002

平成16年度～平成17年度科学研究費補助金  
( 基盤研究 (B) ) 研究成果報告書

平成 18 年 3 月

研究代表者 高岡 毅

東北大学多元物質科学研究所 講師

## 目次

1. はしがき	1
2. 研究組織	2
3. 研究経費	2
4. 研究発表	2
5. 研究の概要	4
6. 研究成果	5
7. 参考文献	1 3 8
8. 発表論文に関する資料	1 4 1

## はしがき

我々はこれまでに、一貫して「固体表面への原子・分子の衝突過程」を明らかにすること、「衝突を利用した化学反応制御法」を開発することを目指して実験を行ってきた。高速の原子・分子の作成には、超音速分子線とイオンビームを用いてきた。実験の結果、超音速分子線で加速した原子・分子を用いると、遷移金属表面においては表面吸着分子の脱離、表面拡散などの素過程を誘起することができ、氷薄膜のような比較的柔らかい基板の場合には表面吸着分子の脱離、もぐり込みの過程を誘起できる、ということがわかった。しかし、我々が最終的に目指しているのは、脱離、もぐり込みといった素過程の制御のみならず、酸化、分解、合成、異性化など原子間の結合を切ったり繋いだりする過程を含む化学反応を制御することである。活性化エネルギーが数十 meV から 10eV の触媒化学反応を気体分子の衝突で誘起するには衝突時のエネルギー伝達効率を考慮すると、数百 meV から数十 eV の運動エネルギーが必要である。したがって、数十 eV 以下のビームをうまく利用すれば表面反応を制御できる可能性がある。残念ながらそれは現段階で実現していない。その原因は、超音速分子線で作成できる原子・分子ビームのエネルギーが小さくてせいぜい数 eV までしか上げられない事、一方で物質合成や改質に頻繁に利用されているイオンビームは低エネルギーでの動作が難しく通常 20-30eV 以上であるためである。そこで、これまで行ってきた研究をさらに発展させて「衝突を利用した化学反応制御」を実現させるために高速原子・分子ビーム作成法として画期的なレーザー推進技術を利用して実験を行うことを試みた。

数 eV から 20eV 程度のエネルギーを持つ原子・分子が固体表面に衝突したときに起こる現象、反応を利用することによって触媒化学、薄膜合成など応用面において新物質合成や収率増加などが期待される。そして、とくに近年要求されているナノメートルオーダーの極薄デバイスの作成には最表面だけで化学反応が起きることが必要である。光や電子などに比べて固体への浸入深さが小さく最表面だけに影響を及ぼす原子・分子を表面に照射することを利用して表面反応の制御を行うことが今後非常に重要になってくる可能性がある。レーザー推進技術を利用して作成した高速の中性原子・分子を用いて固体表面における新たな化学反応を見出し、さらにこれまでになかった化学反応制御技術を開発することを目指している。レーザー推進による高速の酸素原子、メタンなどの炭化水素、希ガス原子を遷移金属表面に照射することによって引き起こされる酸化や炭化水素合成などの化学反応の機構を振動分光法と走査型トンネル顕微鏡 (STM) の解析により原子レベルで明らかにし、さらに反応制御を行うことを目標に実験を行った。



## 研究組織

研究代表者：高岡 毅（東北大学多元物質科学研究所 講師）

研究分担者：米田忠弘（東北大学多元物質科学研究所 教授）

## 交付決定額（配分額）

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
平成16年度	12,200,000	0	12,200,000
平成17年度	1,900,000	0	1,900,000
総計	14,100,000	0	14,100,000

## 研究発表

### (1) 学会誌など

1. Ammonia adsorption on and diffusion into thin ice films grown on Pt(111).: Tsuyoshi Takaoka, Miki Inamura, Satoshi Yanagimachi, Isao Kusunoki, and Tadahiro Komeda, J. Chem. Phys., 121 (2004), 4331-4338.

2. 氷薄膜/Pt(111)表面におけるアンモニアの吸着と溶解：高岡

毅・稲村美希・柳町悟司・楠 勲・米田忠弘：表面科学（2004 年 8 月号）

## (2)口頭発表

1. 高岡毅、米田忠弘、Pt (997) 表面におけるCOの吸着過程、第4回東北大学多元物質科学研究所研究発表会、2004. 12. 3、仙台
2. 高岡毅、米田忠弘、Pt 表面における CO の拡散、日本物理学会第61 回年次大会、2006. 3. 27、松山
3. 高岡毅、米田忠弘、Pt 表面における CO の衝突誘起拡散、日本化学会第 86 春季年会、2006. 3. 28、日大舟橋校、千葉

## (3)出版物

著書（分担）：吸着過程と実験、「表面物性工学ハンドブック 第2版」14 章 2 節、丸善、2007 年 1 月刊行.

## 研究の概要

本研究においては、レーザー推進技術を利用して作成した高速の原子・分子ビームを固体表面に照射することによって化学反応を制御することを試みる。したがって実験に必要な設備は、気体原子・分子導入部、レーザー推進装置、表面反応を追跡できる測定装置、固体試料の準備が可能な真空装置である。その中で新たに必要となる設備はレーザー推進装置と STM であり、その立ち上げ、及び実験を行った。

**1. レーザー推進部：**高速の原子・分子ビームを表面に照射して反応制御を行う。高速原子・分子ビーム作成に必要な設備は、レーザー光源、光路調整用のミラー、レーザー光収束用のミラー、ノズルとパルスバルブの付いたガス封入用真空容器、気体原子・分子導入部であり、それらを新たに設計し、作成した。

分子ビームの運動エネルギーは、レーザーを照射した時刻と超高真空装置内に設置した質量分析計に気体分子が到達する時刻との差で測定することができる。そのために必要なレーザー発射タイミングコントロール用の制御装置を準備した。

**2. STM：**超高真空装置内の試料表面に高速の分子を照射し、試料表面に生成した分子の種類、構造、位置などを測定する。したがって高速分子ビーム、赤外分光の赤外光、STM の走査範囲が重なっている必要があり、工夫を行った。また、STM を動作させるために中心的な役割を果たすのはピエゾ素子であるが、このピエゾ素子は、非常に振動を嫌う部品である。また、ピエゾ素子への振動を打ち消すための器具を新たに考案し、作成した。グラファイト (HOPG) の原子像を見る段階まで調整することができた。

**3. 実験：**超音速分子線を用いて運動エネルギーを制御した希ガス原子を CO の吸着した Pt (997) 表面に照射することによって CO 拡散の活性化エネルギーを見積もることができた。この方法によって他の未知の活性化エネルギーを持つ分子の拡散に応用できることがわかった。また、試料表面の面内角度を変えることによって希ガス原子の入射方位を変え、CO がステップを超える場合の拡散の活性化エネルギーが非常に大きいことなど原子オーダーの速度論についての情報を得ることができた。

# 研究成果

## 1. Introduction

### 1.1 序 [1]

固体表面の様々な現象の中で、触媒反応や半導体プロセスに代表される化学物質変換は実用的にも、基礎科学的にも非常に興味ある研究対象である。表面科学の分野では、様々な近代的手法を用いて固体表面の吸着分子の研究が進められており 30 年あまりの間に多くの知見が蓄積されている。それにもかかわらず、超高真空下での単結晶表面の研究はまだ実用的な表面反応を説明しきるに至っていない。反応条件下の固体表面は、

- 1) 複数の反応物間の相互作用
- 2) 気相との平衡条件下で共存する物理吸着種が化学吸着種に与える影響
- 3) 気相から表面に飛来する分子と吸着種の相互作用

などが複雑に絡み合っている。この複雑な表面反応を理解するには表面反応を構成する素過程をまず理解する必要がある。また、これまでの研究から、表面素過程において、表面不均一性が極めて重要であることが示唆されており、欠陥、アイランド周囲やステップエッジでの表面反応が表面成長や触媒作用に重要な役割を果たしているが不明な点が多い (図 1.1)。また、アイランド形成や吸着の precursor など、局所的な分子間相互作用の効果についても未解決な問題である。

表面反応は、一般に吸着、解離、拡散、結合、脱離などの素過程から構成されている。これらの素過程について、kinetics、dynamics、吸着構造および電子状態が、光電子分光法、振動分光法、回折法などによって調べられてきた。

さらに、半導体デバイスや触媒化学とも関係して、固体表面と気体分子の反応に関する研究は盛んに行われている。その際に表面反応に関与する気体分子の持つ運動エネルギーなどを制御して実験を行うことは、反応機構などを調べるために非常に重要であるにもかかわらず、現在までにほとんど行われていない。分子線技術は、気体分子の持つ運動エネルギーなどを制御するのに非常に有効である。また一方で、分子線を反応に関与させず表面構造を調べるプローブをして用いることにより、他の手法では得られない最表面の情報を得ることができる。

最近の分子線や赤外分光法による研究は、先の不明な点や未解決問題に対して、説得力を持った回答を与えつつある。これは画期的なことである。さらに、原子・分子

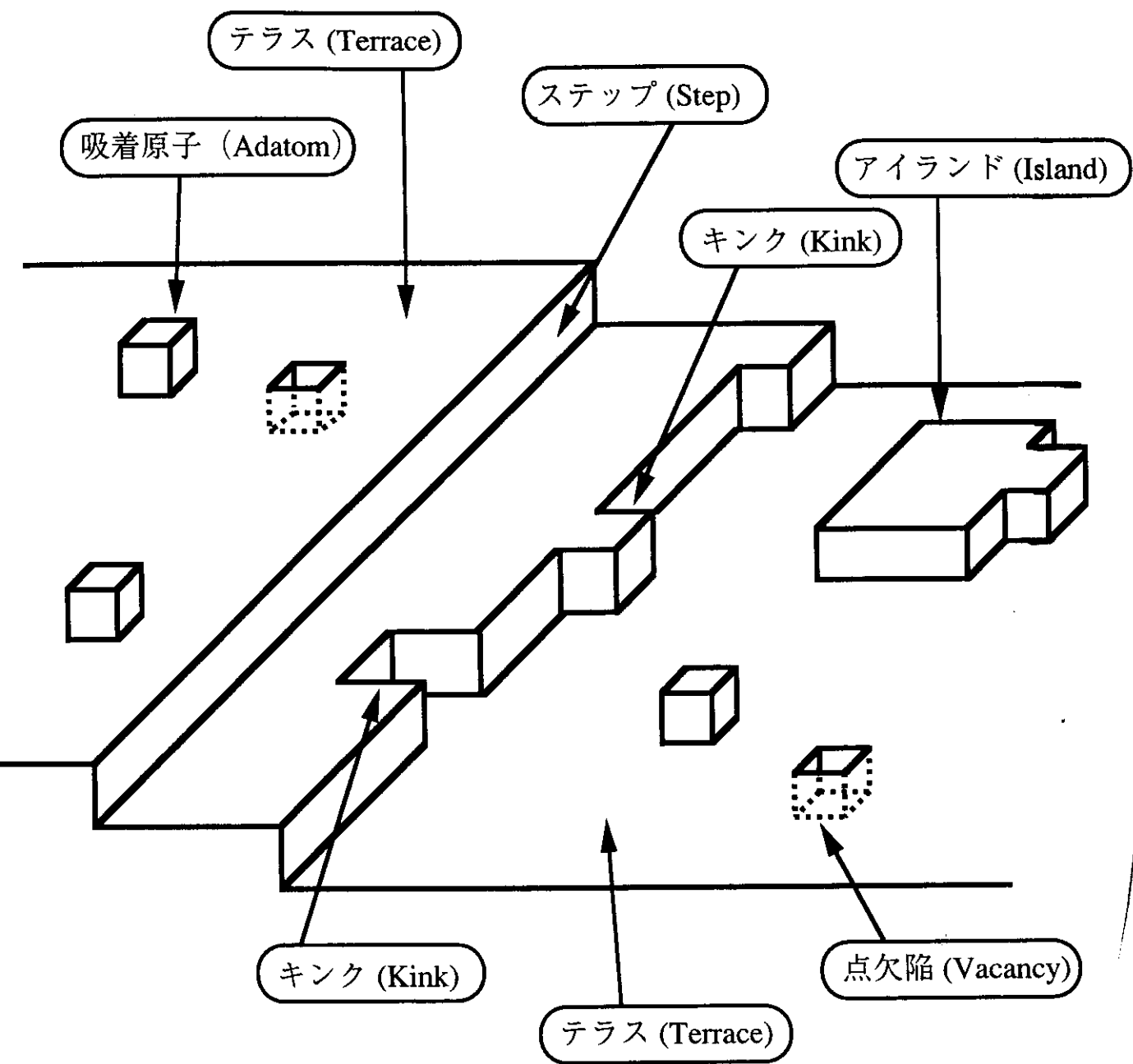


図1.1 表面の各サイトの名称

の反応や脱離を制御できる点は、新しい表面反応の出現を予感させるものである。

## 1.2 表面と超高真空

古くから固体物理についての研究がなされてきているが、現代では興味の対象がミクロの世界へと移行し、それとともに表面・界面が注目されるようになってきた。これは、バルクより表面の方が対象とする原子の数が少なくてすむからである、実際例として、 $1 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$  のバルク中には  $5 \times 10^{22}$  個程度の原子があるが表面に出ている原子はその  $10^7$  分の 1 にすぎないのである。

表面構造や表面反応を研究するためには清浄表面が必要であり、清浄表面を用いる実験には超高真空 (Ultra High Vacuum : UHV) が必要不可欠である。なぜなら、高真空 (HV) での実験では、真空容器内に残留する分子や原子が表面に付着するので、表面汚染物質の影響が無視できなくなってしまうからである。例えば、室温 300 K、 $10^{-8}$  Torr の圧力で、気体分子が固体表面に衝突する数は気体運動論からの式 (1.1) から求められる。 $P$  は圧力、 $T$  は温度、 $m$  は気体分子の質量である。

$$(\text{衝突数}) = \frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}} \quad (1.1)$$

窒素の場合、毎秒  $1 \text{ cm}^3$  あたり約  $5 \times 10^{12}$  個の分子が衝突すると予想される。衝突した分子すべてが吸着すると過程すると、固体表面は約 3 分で単分子層の窒素分子で覆われてしまうことになる。通常、測定には 20~30 分間かかるので、その間、清浄表面を維持するためには、少なくとも  $10^{-9}$  Torr 以下に保持することが必要となる。こうしたことから、 $10^{-9}$  Torr 以下の超高真空が、表面分析において求められるのである。

この超高真空は、ここ 20 年間でステンレス鋼製の真空容器の開発やターボ分子ポンプやイオンポンプなどの排気ポンプの開発、発展により実験室で実現されるに至った。

さらに清浄表面を得るための手法が開発され、また表面を評価、計測する高度な技術が発展したことにより、表面を原子・分子レベルで研究することが可能となった。

## 1.3 衝突誘起化学 (Collision-Induced Chemistry : CIC)

表面上の衝突誘起現象は、表面化学の全体の過程を理解するためにとっても重要である。例えば、工業的に使われる触媒反応は、通常高温高压下で行われる。この場合、

不均一触媒の表面は、Maxwell-Boltzmann 分布に従うエネルギーを持った気体粒子に曝される。それら一部の大きなエネルギーを持つ粒子の衝突は、吸着種の脱離、解離、反応などを引き起こす。それらの現象は、衝突誘起化学 (Collision-Induced Chemistry: CIC) と呼ばれている[2]。しかし、1980 年代後半に提案された新しい過程であること、および実験を行うには技術的な困難が伴うことから、まだよく研究されるには至っていない。

衝突誘起化学は、反応に直接関与しない原子や分子が表面に衝突したときのエネルギーを利用するものである。この衝突誘起化学には、どの表面過程が誘起されるかで、衝突誘起脱離 (Collision-Induced Desorption: CID)、衝突誘起解離 (Collision-Induced Dissociation: CIDI または CID)、衝突誘起反応 (Collision-Induced Reaction: CIR) などと呼ばれている (図 1.2)。

それら現象は、基礎的な研究として超高真空下のよく規定された表面で、研究することが重要である。上記の衝突誘起化学過程の中で、衝突誘起脱離は、いくつかのグループによってよく規定された条件下で研究されている。初めに、衝突誘起脱離は Zeiri ら[3]によって理論的に提案された。衝突誘起脱離の初めての実験は、Ceyer らによって Ni(111)からのメタンで行われた、そして、そのメカニズムは、hard sphere/hard cube モデルを基礎とした分子動力学シミュレーションを使うことで解析された[4-6]。Zeiri らは、W (タングステン) からの窒素分子の衝突誘起脱離[7]、Ru からの窒素分子の衝突誘起脱離[8, 9]を研究した。彼らは、分子動力学シミュレーションを使った衝突誘起脱離の衝突誘起回転運動(Collision-induced tilt motion)の重要性を示した。衝突誘起脱離に必要なエネルギーしきい値から、Levis らは、O/Pt(111)上のエタン[10]、Pt(111)上のアンモニア[11, 12]、一酸化窒素[13]、の結合エネルギーを見積もった。Kasemo らは、酸素と一酸化炭素が吸着した Pt(111)からの二酸化炭素の衝突誘起酸化反応(CIR) [14, 15]を研究した。Rocca らは、Ag(001)上に化学吸着した酸素の衝突誘起脱離と解離(CIDI)を研究した[16, 17]。Rettner らは、Pt(111)から Xe の衝突誘起脱離のダイナミクスを研究した[18]。彼らは、多くの分子動力学シミュレーションを使うことによって詳細なメカニズムを提案した。この他、衝突誘起解離として、Re(0001)上での二酸化炭素[19]や量子論からこの機構の説明しようとする試みもある[20]。また近年、Ru(001)上の窒素分子が移動する CIM (Collision-Induced migration) [21]なども注目されている。

他の衝突誘起化学過程と同様に衝突誘起脱離は、低圧下と高圧下での反応間に存在するプレッシャーギャップを説明できる可能性があり、また触媒機構において重要な役割を果たしていると考えられる。衝突誘起脱離について記述するためには、衝突誘起脱離の断面積の測定が必要になる。吸着種への衝突誘起脱離 (CID) 断面積の速度依存性などは詳細に研究しなければならない。

FTIR が吸着種に高感度で高分解能を持っているため、FTIR 分光は吸着種の構造、

、左列を抽出するために非常に適した測定法である。本研究では、初めて衝突誘起脱離を研究するために分子線とPIIRを組み合わせた装置を用いた。Ni(100)表面に分子線の衝突誘起脱離過程を、この装置で研究した。

#### 1.4 衝突誘起脱離 (Collision-Induced Desorption: CID)

分子線と固体表面との衝突は、分子の運動エネルギーが表面原子に伝達されることで脱離を誘起する過程である。そして分子線技術によって、衝突する分子や表面原子の運動エネルギーを制御することでこの過程を研究することが可能である。本研究では、分子線とPIIRを組み合わせた装置を用いて、Ni(100)表面に分子線の衝突誘起脱離過程を、この装置で研究した。

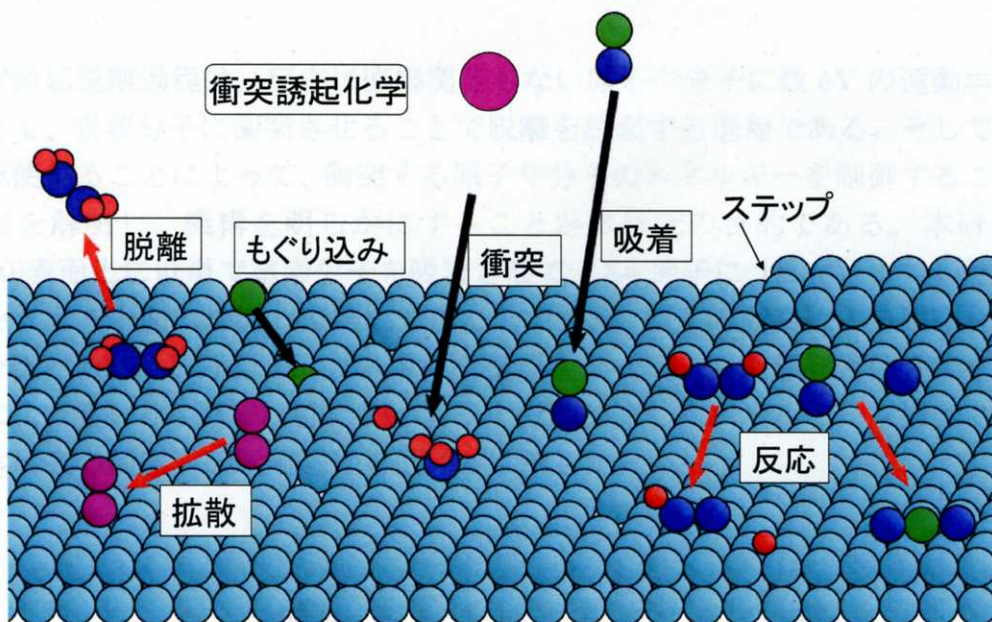


図 1.2 衝突誘起化学の模式図

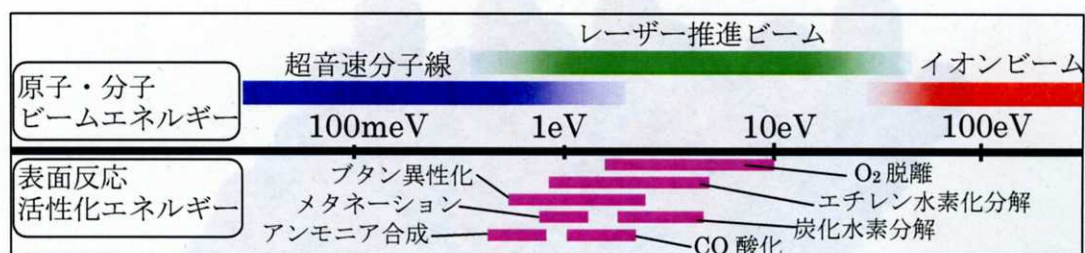


図 1.3 表面反応の活性化エネルギーおよびビームエネルギーの模式図

図 1.4 衝突誘起脱離の模式図



サイト、配列を測定するために非常に適した測定法である。本研究では、初めて衝突誘起脱離過程の研究のために分子線と FTIR を組み合わせた装置を用いた。Ni(100) 表面での窒素分子の衝突誘起脱離過程は、この装置で研究した。

## 1.4 衝突誘起脱離 (Collision-Induced Desorption : CID)

衝突誘起脱離過程は、反応に直接関与しない原子や分子に数 eV の運動エネルギーを与えて、吸着分子に衝突させることで脱離を誘起する過程である。そして分子線技術を駆使することによって、衝突する原子や分子のエネルギーを制御することでこの素過程を解明し、機構を明らかにすることが本研究の目的である。本研究では、Ni(100) 表面上に低温で窒素分子を吸着させて、Xe 原子に 1.23eV までの運動エネルギーを与えて表面に加速して照射することで、Xe 原子の衝突による脱離を誘起する過程を調べた。Xe 原子は He ガス中に少量混合(シード)した超音速分子線を用いた。これにより重い Xe 原子は軽い He より十分に加速し高エネルギーを持つことができる。本研究の衝突誘起脱離過程を図 1.4 に示した。

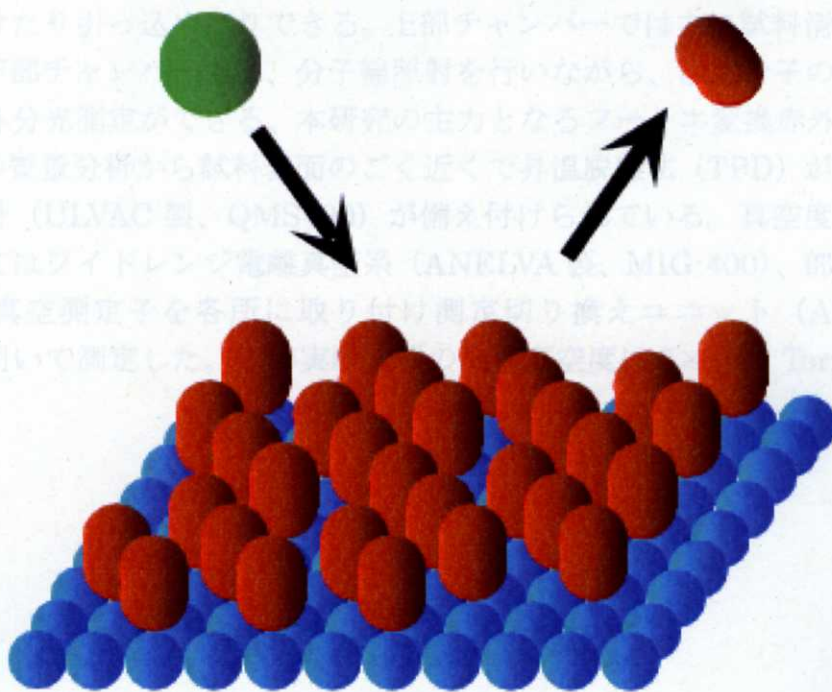


図 1.4 衝突誘起脱離の模式図

## 2. 実験

実験装置について説明する。以下で超高真空チェンバー、FTIR 装置、超音速分子線装置、レーザー推進技術、STM それぞれについて述べる。

### 2.1 超高真空チェンバー

超高真空チェンバーは、固体試料の清浄化、原子・分子の照射、固体表面の評価を行う超高真空チェンバーである。次にその概要と、非常に重要な試料ホルダーについて述べる。

実験装置の全体図は、図 2.1 の通りである。

この超高真空チャンバーに備え付けてある測定装置について簡単に説明する。この超高真空チャンバーは、上部チェンバーと下部チェンバーに分けられるが、上部チャンバーには試料清浄化用のイオンガン、ガス導入口、試料の表面構造を調べるための低速電子回折 (LEED) 装置 (OMICRON 製、SPECTALEED)、試料表面の組成を調べるための Auger 電子分光 (AES) 装置 (ANELVA 製、AAS-200)、液体窒素トラップが備え付けられている。Auger 電子分光装置を取り付けるフランジは可動式にしてあり約 10cm スライドできる。LEED オプティクスも可動 (5 cm) になっており、試料に近付けたり引っ込めたりできる。上部チャンバーでは主に試料清浄化の作業が行われる。下部チャンバーでは、分子線照射を行いながら、散乱分子の質量分析、吸着分子の赤外分光測定ができる、本研究の主力となるフーリエ変換赤外分光 (FTIR) 装置、通常の質量分析から試料表面のごく近くで昇温脱離法 (TPD) が行える可動式の質量分析計 (ULVAC 製、QMS400) が備え付けられている。真空度の測定には、本体についてはワイドレンジ電離真空系 (ANELVA 製、MIG-400)、部分各所の測定にはピラニ真空測定子を各所に取り付け測定切り換えユニット (ANELVA 製、PHS-1) を用いて測定した。この実験装置の到達真空度は  $7 \times 10^{-11}$  Torr である。

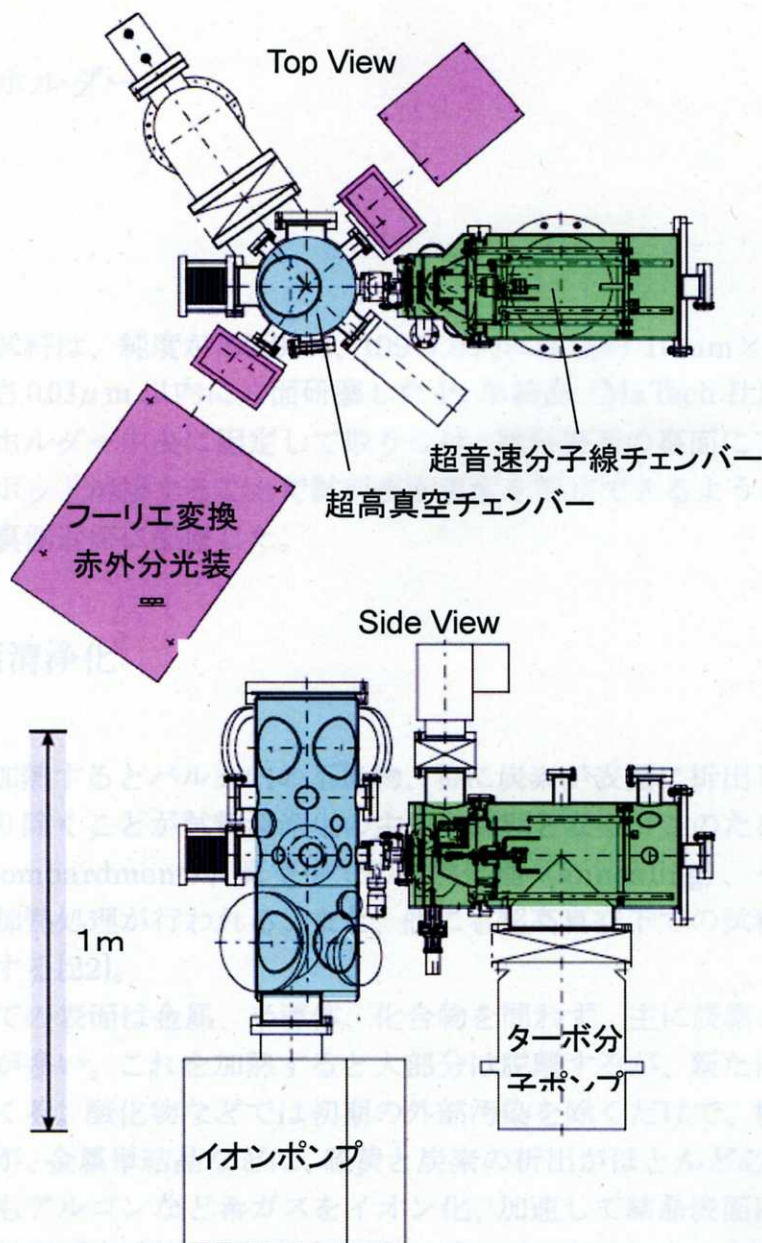


図 2.1 実験装置の全体図

$$G(b) \longrightarrow G(a) \quad (>500K) \quad (2.1)$$

## 2.2 サンプルホルダー

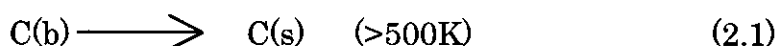
### 2.2.1 試料

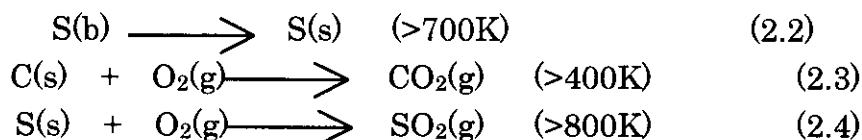
本研究に用いた試料は、純度が 99.99%、(997)方向に直径約 10mm×厚さ 1.5mm に誤差1°以内、荒さ  $0.03\mu\text{m}$  以内に片面研磨した Pt 単結晶 (MaTech 社) である。この試料をサンプルホルダー中央に固定して取りつけ、試料表面の裏面にアロメルークロメル熱電対をスポット溶接することで試料表面温度を測定できるようにし、加熱用のフィラメントも裏側近傍に配置した。

### 2.2.2 試料表面清浄化

一般に、結晶を加熱するとバルク内の不純物、特に炭素が表面に析出してくることが多く、これを取り除くことが試料清浄化の主要な課題となる。このために、イオンボンバード (ion bombardment)、真空中での加熱処理 (annealing)、そして酸素などの雰囲気中での加熱処理が行われる。また、他にも超高真空下での試料清浄化の方法は、数多く存在する[22]。

真空中に入れたての表面は金属、半導体、化合物を問わず、主に炭素、酸素、水が吸着していることが多い。これを加熱すると大部分は脱離するが、新たに固体中から不純物が析出してくる。酸化物などでは初期の外部汚染を除くだけで、析出物は見られないことが多いが、金属単結晶などは、硫黄と炭素の析出がほとんど必ず見られる。これを除くためにもアルゴンなど希ガスをイオン化、加速して結晶表面に衝突させて、下地の金属ごと削り飛ばす手法、すなわちイオンボンバードメントによるスパッタリングを行う。イオンボンバード後の表面は格子が荒れており、また新たにフィラメント加熱による放出ガスや真空残留ガスからの炭素などが吸着する。そのため、次を行うのが、試料を高温に加熱することで表面を整え、不純物を脱離させるアニール (annealing) である。ただし、加熱により、結晶内部からの析出による不純物、特に炭素がまた現れる。そこでイオンバンバードとアニールのサイクルを繰り返して、不純物を次第に減らしていく作業を行わなければならない。また、最終段階として表面上の不純物である炭素や硫黄に対して試料を加熱した上で酸素を導入し不純物を反応させて取り除く、いわゆる酸素処理を行う必要がある。金属表面上の炭素、硫黄の酸素処理は、





のそれぞれ2反応経路を経て進むと考えられる。上の化学反応式で、(s)は表面、(b)は固体内部（バルク）、(g)は気相を表す。全体として表面による触媒反応になっているため金属によって反応条件が異なってくる。式 (2.33)、(2.34) の反応では、不純物の析出速度が十分に早くなるような温度に加熱する必要がある。式 (2.35)、(2.36) の反応においては、酸素の吸着速度が低下しない程度のできるだけ高い温度で処理することになる。また、処理速度は酸素の圧力に比例するため、高圧にすると吸着酸素が多くなりなかなかとれなくなる、場合によっては酸化膜を形成してしまうので注意しなければならない。以上のことを考慮して処理温度、圧力を決定する。処理後、結晶に残った酸素は加熱するフラッシュ（flash）で除去することができる。硫黄は処理に応じて減少していくが、炭素は加熱ごとに不純物として析出することが多い。清浄化の確認については、AES や LEED など表面を分析すればよい。

本研究では、イオンボンバードを行うために、真空中にイオン銃を組み込んでおいた。イオン銃には、希ガスをイオン化させるフィラメントと希ガスイオンを表面まで加速して当てるグリッドの部分がある。機構としては、熱フィラメントからの熱電子を加速して希ガス原子に当ててイオン化し、結晶に電圧をかけてイオンを吸い寄せる方式をとっている。試料清浄化の作業は、試料をイオン銃の高さおよび正面に移動させ、可動式のイオン銃を試料の 1~2 cm 程度の距離に移動、固定してネオンイオンボンバード（Ne<sup>+</sup> ion bombardment）を行った。超高真空の解析用測定チャンバーに、導入系からリークバルブを通して導入圧力  $2.8 \times 10^{-5}$  Torr でネオンガスを導入し、イオン銃のグリッドに 165V、試料に -500V のイオン加速電圧をかけ、温度コントローラー（チノー製、KP-1000）でフィラメントに約 5.9V、約 3.1A のイオン化用の電子電流であるエミッション電流に設定し、試料の表面吸収イオン電流が約  $10 \sim 17 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  程度として 30 分間行った。なお、Ne のフラックスは、約  $3 \sim 5 \times 10^{10} \text{atoms}/\text{cm}^2 \text{s}$  と見積もられた。次に、アニール、酸素処理、フラッシュの順に行った。アニールは、試料裏側にあるフィラメントに -300V の電圧をかけ、試料には電圧をかけずに、温度コントローラーによって適当な電流が流れるようにプログラムを設定し行った。試料電流は 30~35mA となった。まず、923K まで 4 分で加熱し、923K に達したところで 1 分間温度を保持する。その後、温度が下がって 773K に達したときに再び温度を保持して、酸素を  $1.0 \times 10^{-7}$  Torr で 70 秒間導入した。導入後、電流がゼロになってから、次のプログラムによって 803K まで 3 分間でフラッシュした。このボンバード、アニール、酸素処理、フラッシュの一連の過程を 2 回繰り返した。清浄化後に、LEED でパターンを観測して、AES のスペクトルの帰属を行った。表



面分析の結果、清浄表面であることを確認した。

本実験では、試料表面への気体の入射角度、および入射方位を変えることができるように、試料を鉛直軸、および試料表面垂直軸の周り（面内回転）に回転できるように設計した。とくに超高真空内の試料を真空に保った状態で面内回転できるようにするために工夫が行われている。面内回転機構は、東京大学物性研究所の吉信淳助教授に教えていただいた。

図 2.2、2.3 に試料を面内回転している様子の写真を示した。図 2.2 は、大気中、図 2.3 は真空中での様子である。

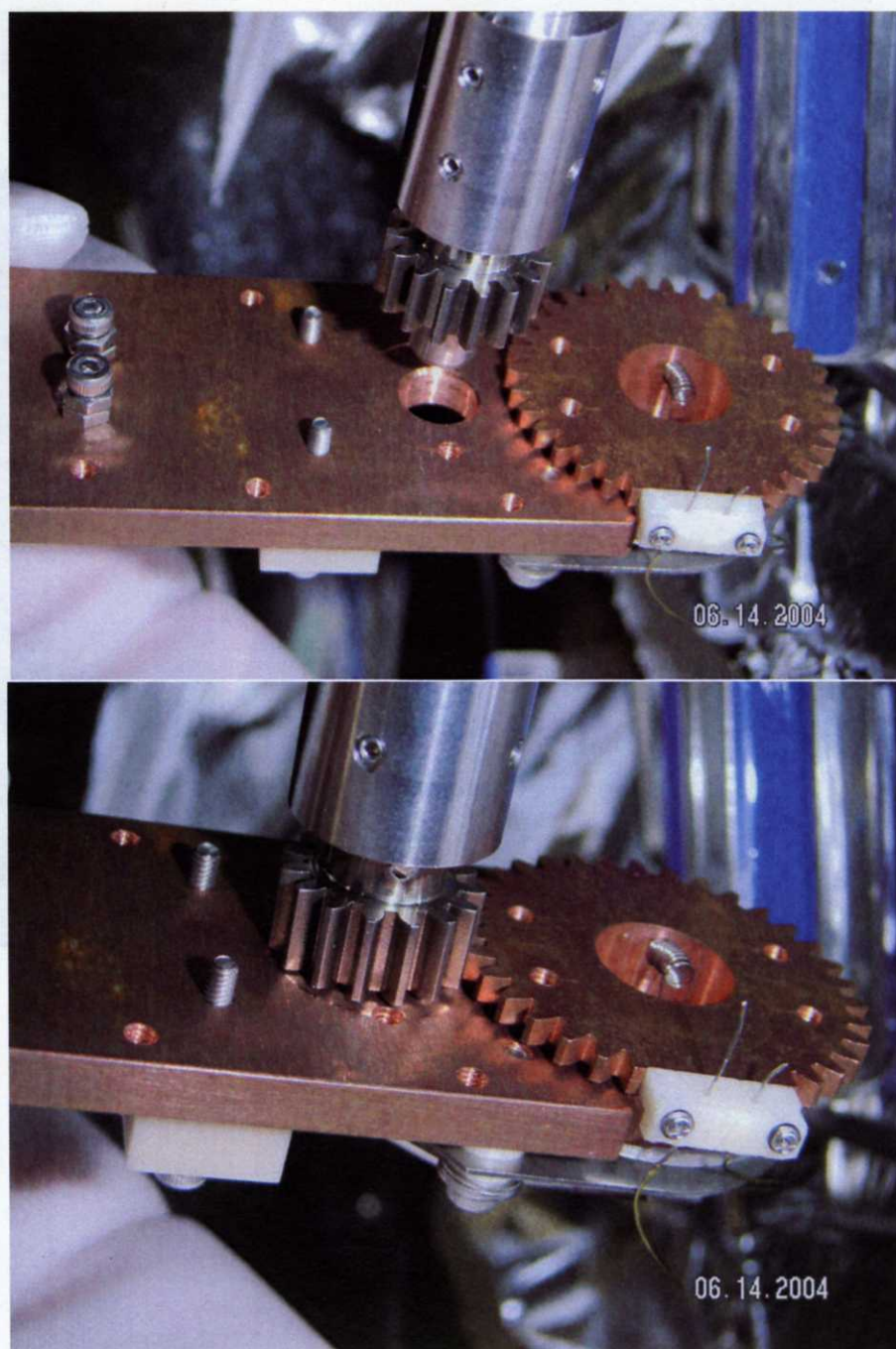


図 2.2 試料を面内回転している様子（大気中）

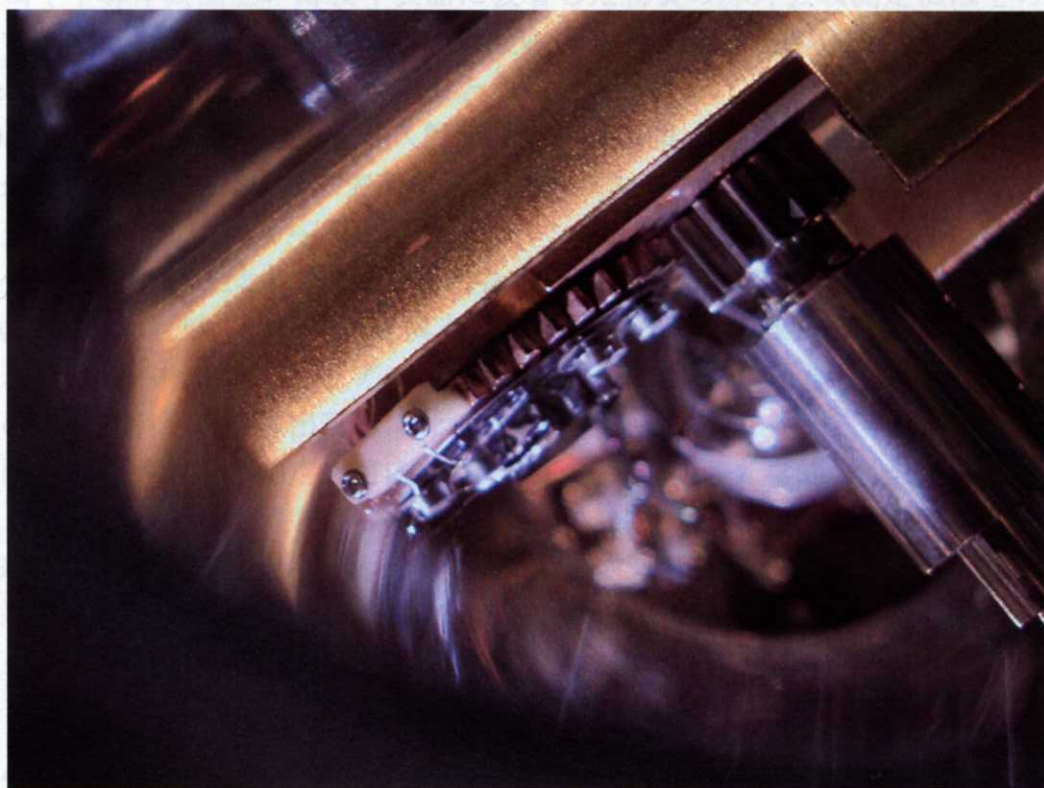
## 2.3 FTIR 装置

### 2.3.1 測定原理

金属や半導体表面上の薄膜や表面に吸着した物質の赤外吸収測定にはその表面が

平滑  
Spec  
19  
で吸  
とを  
赤  
る[2  
すな  
程度  
の時  
要と  
分子  
タス  
えは

入射角  
れるこ  
視もあ  
しい。  
に $10^\circ$   
から  
望を必  
パルス  
イナミ  
たと



2.3.

図 2.3 試料を面内回転している様子（真空中）

金属表面薄膜のスペクトルの高感度反射条件における感度の向上は、金属表面に形成される強い赤外光の電場と測定される薄膜の面積の増加によって起こる。赤外吸収の強度はそれを誘起する赤外光の振動電場強度に比例する。ランベルトの法則に起因する光強度は、通常の透過法では入射強度の減衰であるが、反射測定の場合は入射光の他に反射光も考えなければならない。金属表面について考えると、金属は赤外光に対する反射率が高いため、入射光とはほぼ等しい強度の反射光が存在する。この反射光は入射光と干渉して金属表面に定常波を形成するので、赤外吸収強度は入射光強度ではなく、この定常波の電場強度に比例する。

金属表面における定常波の電場強度は Greenler [27] によって詳しく考察され、入射赤外光の偏光状態と入射角によって著しく変化することが示された。試料表面の法線と入射光軸で定義される入射面に対し、光の振動電場は進行方向に垂直な2つの成分、つまり入射面内に偏っている成分と入射面内に垂直な成分に分けることができる。図 2.4 に示すように、光の振動電場が入射面に垂直な偏光 (S 偏光)、つまり表面に



## 2.3 FTIR 装置

### 2.3.1 測定原理

金属や半導体表面上の薄膜や表面に吸着した物質の赤外吸収測定にはその表面が平滑で光を反射する、高感度赤外反射吸収分光法 (Infrared Reflection Absorption Spectroscopy : IRAS) が良好な手段となっている。

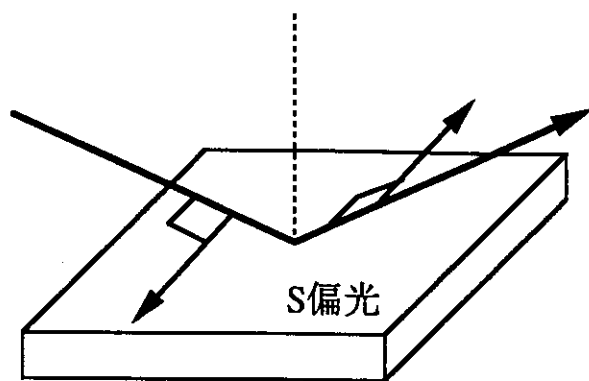
1959 年 Francis と Ellison が入射面に平行な偏向 (P 偏向) を金属表面に大入射角で赤外光を入射すると、その表面にある薄膜のスペクトルが高い感度で測定されることを見出した[23] ことから発展した。

赤外反射吸収分光はすでに確立された表面振動分光法であり、いくつかの総説もある[24]～[26]。近年、フーリエ変換赤外分光計 (FTIR) の改良、発展はめざましい。すなわち、赤外検出器、プリアンプ、A/D コンバーター、干渉計の改良により、 $10^{-5}$  程度の吸光度が用意に検出可能になり、高速スキャンによってミリ秒のオーダーからの時間分解スペクトル測定も可能となった。高分解能、光学的分光法 (超高真空を必要としない) といった従来からの特徴を活かし、良く規定された連続分子線、パルス分子線などを FTIR と組み合わせることによって、表面における吸着分子のダイナミクス・キネティクスを定量的に追跡することが可能になってきた。現在までに、たとえば、吸着・表面拡散、表面反応、脱離などに関する研究が報告されている。

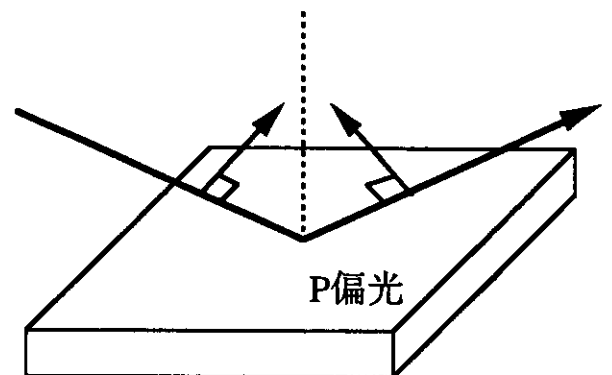
### 2.3.2 表面選択律

金属表面薄膜のスペクトルの高感度反射条件における感度の向上は、金属表面に形成される強い赤外光の電場と測定される薄膜の面積の増加によって起こる。赤外吸収の強度はそれを誘起する赤外光の振動電場強度に比例する。ランベルトの法則に起因する光強度は、通常の透過法では入射強度の減衰であるが、反射測定の場合は入射光の他に反射光も考えなければならない。金属表面について考えると、金属は赤外光に対する反射率が高いため、入射光とほぼ等しい強度の反射光が存在する。この反射光は入射光と干渉して金属表面に定常波を形成するので、赤外吸収強度は入射光強度ではなく、この定常波の電場強度に比例する。

金属表面における定常波の電場強度は Greenler [27] によって詳しく考察され、入射赤外光の偏光状態と入射角によって著しく変化することが示された。試料表面の法線と入射光軸で定義される入射面に対し、光の振動電場は進行方向に垂直な 2 つの成分、つまり入射面内に偏っている成分と入射面内に垂直な成分に分けることができる。図 2.4 に示すように、光の振動電場が入射面に垂直な偏向 (S 偏光)、つまり表面に



(a) 垂直偏光成分



(a) 平行偏光成分

図 2.4 金属表面における入射波と反射波の干渉

対し平行に振動している光は、金属表面で反射する際の位相の変化は、入射角によってほとんど変化せずほぼ $-\pi$ （向きが逆になる）ので、入射光と反射光の双方で形成される定常波には **node** が存在し、表面ごく近傍における電場の大きさはゼロ、赤外光の振幅もほぼゼロになる。つまり、S 偏光の入射では、定常波の節が金属表面に形成され表面上に存在する吸着種とこの光の成分は相互作用できない。ゆえに、この光からの信号は得られない。一方、入射面内に平行な偏光（P 偏光）、表面に対し垂直に振動している光は、反射による位相の変化が垂直入射時のゼロに近い値から、すれすれの入射（入射角  $90^\circ$ ）の $-\pi$ まで、入射角に依存して連続的に変化する。したがって、大きい入射角で入射させると入射波、反射波によって表面近傍につくられる定常波の振幅が大きくなり、表面に垂直に振動する強い電場が生ずる。このことから、入射面内への偏光を表面すれすれに大きな入射角度で当てると、表面に垂直方向に定常波の腹による大きな定常電場が形成され、そこに存在する吸着種の吸収強度を増大させるためには、P 偏光の赤外光を大入射角で入射すればよいことがわかる。

金属表面に垂直な振動電場の振幅の P 偏光の入射角による変化を示したものが図 2.5 [28]であり、 $80^\circ$ 付近の大入射角で最大になるのが見られる。実線は Al について波長  $7\mu\text{m}$ 、点線は Ag の  $3\mu\text{m}$  の結果である。平行な成分および S 偏光によって形成される電場は極めて小さいので省略してある。振幅の最大値は、Cu、Au、Ag、Ni、Al などの高反射率金属では入射光の振幅の 2 倍近く、赤外吸収を誘起する電場強度は入射光のほぼ 4 倍になる。また、赤外光に照射される試料の面積は  $\sec\phi_1$ （ $\phi_1$ ：入射角）に比例して増加する。その結果として、高反射率金属表面では最大感度は約  $89^\circ$  という大きい入射角を用いることによって得られ、吸収強度は透過法の 50~60 倍に達する。

上に述べたように、P 偏光を大入射角で入射する高感度反射赤外分光法では、金属に垂直に振動する強い電場が得られるが、表面に平行な電場は極めて弱く無視できる程度でしかない。そのため、表面吸着種の分子内振動に伴って変化する双極子（動的双極子）の表面に垂直な成分は入射赤外光のつくる表面電場と作用して赤外吸収を生ずるが、平行成分は吸収を与えない。これを表面選択律と呼び、この選択律の存在のため、表面吸着種の赤外吸収強度は動的双極子の表面に対する傾きによって変化し、表面吸着種の配向の情報を与える。[28]

### 2.3.3 理論

IRAS は、表面薄膜の定量的なアプローチとしてその基礎となる理論の起点は、McIntyre と Aspnes [29]の提唱した一次近似法（Linear Approximation Theory）である。図 2.6 によく用いられる 3 相系（Three Phase System）の模式図を示す。図

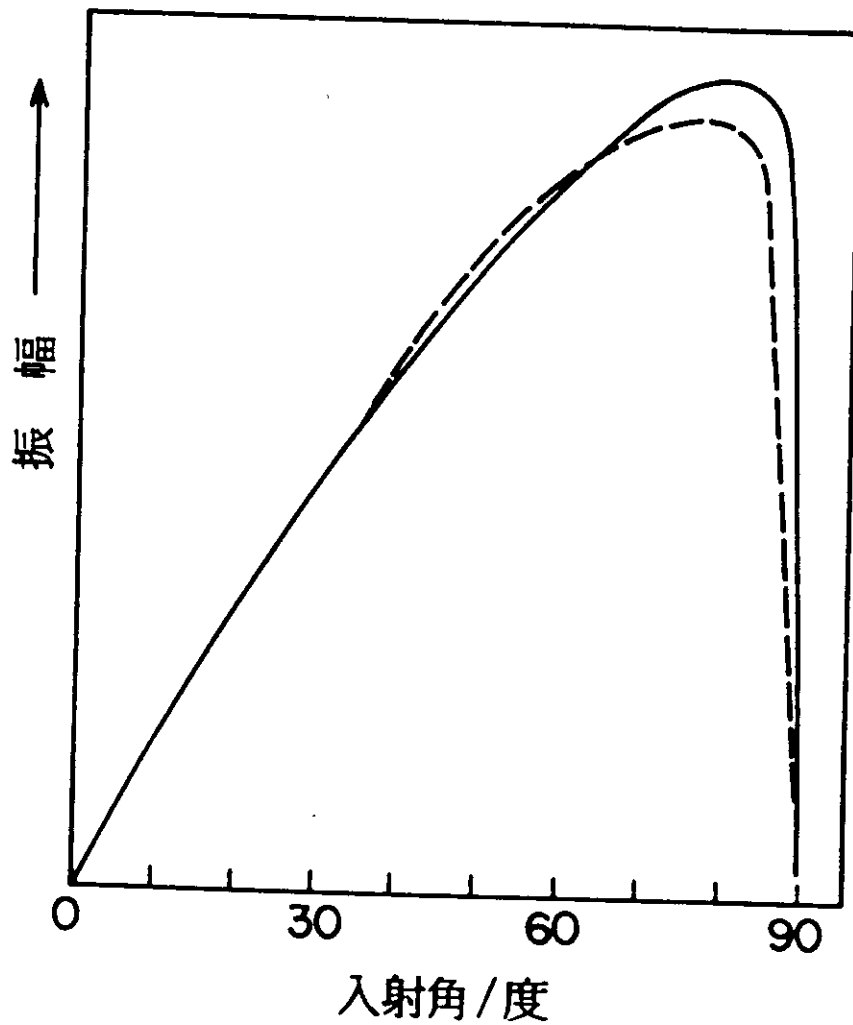


図2.5 P偏光入射によって金属表面に形成される  
定常振動電場の表面垂直成分の振幅

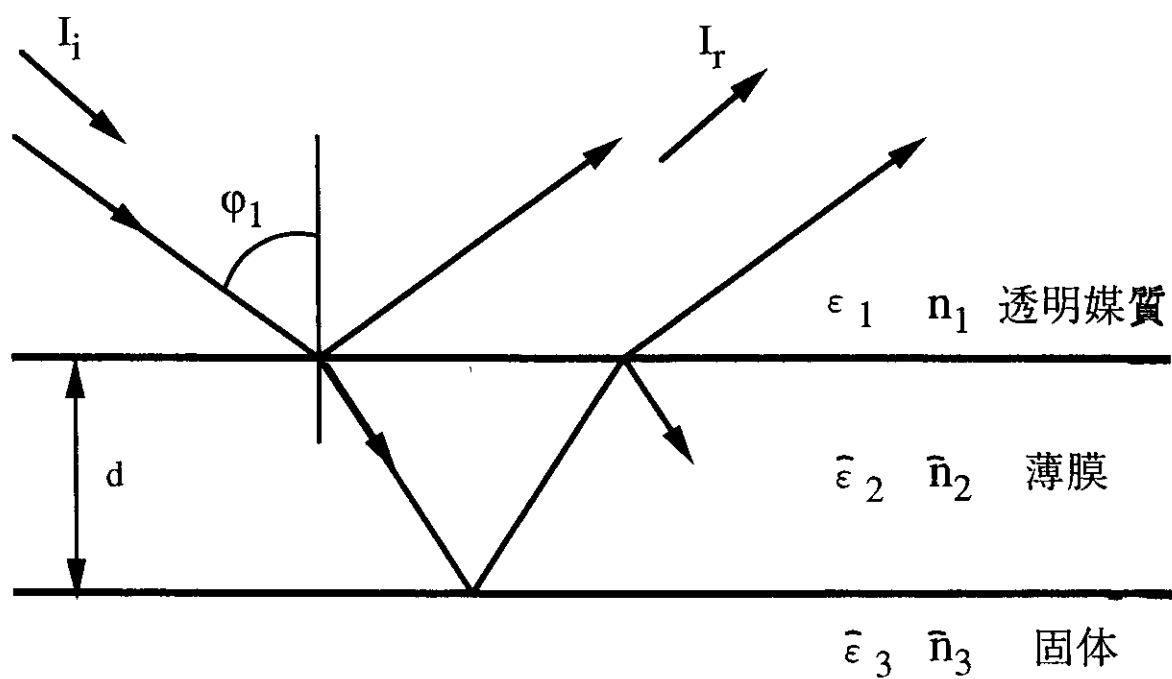


图2.6 Three Phase System

のような平滑な固体表面にある均一等方で一様な厚さ  $d$  を持つ薄膜に波長  $\lambda$  の光が入射角  $\varphi_1$  で入射するとする。  $I_i$ 、  $I_r$  をそれぞれ入射光、反射光の強度とすると、測定される反射率（エネルギー反射率）  $R$  は、

$$R = \frac{I_r}{I_i} \quad (2.5)$$

である。図中の  $\varepsilon_1$ 、  $\hat{\varepsilon}_2 (= \varepsilon_2' - i\varepsilon_2'')$ 、  $\hat{\varepsilon}_3 (= \varepsilon_3' - i\varepsilon_3'')$  はそれぞれ透明媒質、薄膜、固体の実または複素誘電率である。同様に、  $n_1$ 、  $\hat{n}_2$ 、  $\hat{n}_3$  はそれぞれの実または複素屈折率である。この3層モデルの系において、複素振幅反射率（Fresnel の反射率）は、

$$r_{123} = \frac{r_{12} + r_{23}e^{-2i\beta}}{1 + r_{12}r_{23}e^{-2i\beta}} \quad (2.6)$$

で与えられる。ここで、

$$\beta = \frac{2\pi\hat{n}_2 d \cos \varphi_2}{\lambda} \quad (2.7)$$

である。そして、S 偏向（垂直方向）と P 偏向（平行方向）の入射について複素振幅反射率をそれぞれ  $r_{\perp}$ 、  $r_{\parallel}$  とすれば、

$$r_{\perp 123} = \frac{r_{\perp 12} + r_{\perp 23}e^{-2i\beta}}{1 + r_{\perp 12}r_{\perp 23}e^{-2i\beta}} \quad (2.8)$$

$$r_{\parallel 123} = \frac{r_{\parallel 12} + r_{\parallel 23}e^{-2i\beta}}{1 + r_{\parallel 12}r_{\parallel 23}e^{-2i\beta}} \quad (2.9)$$

が成立する。ここで式 (2.7) において、  $d \ll \lambda$  の関係から  $\beta$  の関数を展開して一次の項のみを考えると式 (2.10) が得られる。

$$r_{123} = \frac{r_{12} + r_{23}(1 - 2i\beta)}{1 + r_{12}r_{23}(1 - 2i\beta)} \quad (2.10)$$

また、薄膜が存在しない場合に次の恒等式 (2.11) が成立する

$$r_{13} = \frac{r_{12} + r_{23}}{1 + r_{12}r_{23}} \quad (2.11)$$

式 (2.10) と式 (2.11) から次式 (2.12) を導くことができる。

$$\frac{r_{123}}{r_{13}} = \frac{1 - 2i\beta[r_{23}/(r_{12} + r_{23})]}{1 - 2i\beta[r_{12}r_{23}/(1 + r_{12}r_{23})]} \quad (2.12)$$

さらに、式 (2.12) において二項展開することにより式 (2.13) が導かれる。

$$\frac{r_{123}}{r_{13}} = 1 + 2i\beta \left[ \frac{r_{23}(r_{12}^2 - 1)}{(r_{12} + r_{23})(1 + r_{12}r_{23})} \right] \quad (2.13)$$

ここで、次式

$$\hat{n}_j \cos \varphi_j = \left( \hat{n}_j^2 - n_1^2 \sin^2 \varphi_1 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.14)$$

によって、式 (2.13) は S 偏光、P 偏光について、それぞれの式 (2.15)、(2.16) で与えられる。

$$\frac{r_{\perp 123}}{r_{\perp 13}} = 1 - \frac{4\pi d n_1 \cos \varphi_1}{\lambda} \left( \frac{\mu_3 \hat{\epsilon}_2 \cos^2 \varphi_2 - \mu_2 \hat{\epsilon}_3 \cos^2 \varphi_3}{\mu_3 \epsilon_1 \cos^2 \varphi_1 - \mu_1 \hat{\epsilon}_3 \cos^2 \varphi_3} \right) \quad (2.15)$$

$$\frac{r_{\parallel 123}}{r_{\parallel 13}} = 1 - \frac{4\pi d n_1 \cos \varphi_1}{\lambda} \left( \frac{\mu_2 \hat{\epsilon}_3 \cos^2 \varphi_2 - \mu_3 \hat{\epsilon}_2 \cos^2 \varphi_3}{\mu_1 \hat{\epsilon}_3 \cos^2 \varphi_1 - \mu_3 \epsilon_1 \cos^2 \varphi_3} \right) \quad (2.16)$$

$\mu_j$  は相  $j$  の透磁率である。図 2.6 に示した系の反射率  $R(d)$  は複雑な式になるが、膜厚  $d$  が入射光の波長に比べて極めて小さいことが図 2.5 からわかる。よって薄膜のないときの反射率  $R(0)$  を、薄膜の導入による反射率の増加  $\Delta R = R(d) - R(0)$  をとすると、相対的な反射率の増加は、

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R(d) - R(0)}{R(0)} \quad (2.17)$$

となる。式 (2.15)、(2.16) について、 $\beta$  の関数を展開して一次の項のみ考えて、共役複素数を掛けると S 偏光、P 偏光それぞれの相対的な反射率の増加は、

$$\frac{R_{\perp}(d)}{R_{\perp}(0)} = 1 + \frac{8\pi d n_1 \cos \varphi_1}{\lambda} \text{Im} \left( \frac{\mu_3 \hat{\epsilon}_2 \cos^2 \varphi_2 - \mu_2 \hat{\epsilon}_3 \cos^2 \varphi_3}{\mu_3 \epsilon_1 \cos^2 \varphi_1 - \mu_1 \hat{\epsilon}_3 \cos^2 \varphi_3} \right) \quad (2.18)$$

$$\frac{R_{\parallel}(d)}{R_{\parallel}(0)} = 1 + \frac{8\pi d n_1 \cos \varphi_1}{\lambda} \text{Im} \left( \frac{\mu_2 \hat{\epsilon}_3 \cos^2 \varphi_2 - \mu_3 \hat{\epsilon}_2 \cos^2 \varphi_3}{\mu_1 \hat{\epsilon}_3 \cos^2 \varphi_1 - \mu_3 \epsilon_1 \cos^2 \varphi_3} \right) \quad (2.19)$$

と表せる。 $\text{Im}$  は複素数の虚数部分である。ここで、 $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = 1$  とすると S 偏光および P 偏光の入射についてそれぞれ簡単な近似式で表せる。

$$\frac{\Delta R_{\perp}}{R_{\perp}} = \frac{8\pi d n_1 \cos \varphi_1}{\lambda} \text{Im} \left( \frac{\hat{\epsilon}_2 - \hat{\epsilon}_3}{\epsilon_1 - \hat{\epsilon}_3} \right) \quad (2.20)$$

$$\frac{\Delta R_{\parallel}}{R_{\parallel}} = \frac{8\pi d n_1 \cos \varphi_1}{\lambda} \operatorname{Im} \left\{ \left( \frac{\hat{\varepsilon}_2 - \hat{\varepsilon}_3}{\varepsilon_1 - \hat{\varepsilon}_3} \right) \left[ \frac{1 - (\varepsilon_1 / \hat{\varepsilon}_2 \hat{\varepsilon}_3)(\hat{\varepsilon}_2 + \hat{\varepsilon}_3) \sin^2 \varphi_1}{1 - (1/\hat{\varepsilon}_3)(\varepsilon_1 + \hat{\varepsilon}_3) \sin^2 \varphi_1} \right] \right\} \quad (2.21)$$

通常の入射を考え、式を変形すると次式が得られる。

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{8\pi d n_1}{\lambda} \operatorname{Im} \left( \frac{\hat{\varepsilon}_2 - \hat{\varepsilon}_3}{\varepsilon_1 - \hat{\varepsilon}_3} \right) = -\frac{8\pi d n_1}{\lambda} \operatorname{Im} \left( \frac{\varepsilon_1 - \hat{\varepsilon}_2}{\varepsilon_1 - \hat{\varepsilon}_3} \right) \quad (2.22)$$

いま、下地固体が赤外光に対して高い反射率を持つ金属であると、薄膜が非常に強い赤外吸収を持たない場合には、 $\varepsilon'_3 \gg \varepsilon_1$ 、 $\varepsilon'_3 \gg \varepsilon'_2$ 、 $\varepsilon'_3 \gg \varepsilon''_2$  であるから、 $\varepsilon_1$  と  $\hat{\varepsilon}_2$  は  $\hat{\varepsilon}_3$  に対して無視することができる。そうすると式 (2.20) は、薄膜の光学定数を含まなくなり、S 偏光の赤外光は入射角の如何を問わず薄膜スペクトルを与えないという結果が得られる。Ibach は、これら理論から IRAS の断面積について詳細に報告している[30]。

また、P 偏光について同様な近似を行うと入射角  $\varphi_1$  が  $90^\circ$  に近い場合を除いて、式 (2.22) は、近似的に

$$\frac{\Delta R_{\parallel}}{R_{\parallel}} = \frac{-16\pi n_1^3 n_2 k_2 \sin \varphi_1^2}{(n_2^2 + k_2^2)^2 \lambda \cos \varphi_1} d \quad (2.23)$$

あるいは、 $\alpha = 4\pi k_2 / \lambda$  であるから

$$\frac{\Delta R_{\parallel}}{R_{\parallel}} = \frac{-4\pi n_1^3 n_2 k_2 \sin \varphi_1^2}{(n_2^2 + k_2^2)^2 \cos \varphi_1} \alpha d \quad (2.24)$$

と書ける。ここで  $k$  は吸収係数である。

そして薄膜の赤外吸収スペクトルを透過法で測定した場合を考えると、

$$I = I_0 \exp \left( -\frac{4\pi k_2 d}{\lambda} \right) = I_0 \exp(-\alpha d) \quad (2.25)$$

であるが、 $d$  が極めて小さいとすると近似式

$$(I_d - I_0)/I_0 \equiv \Delta I/I_0 = -\alpha d \quad (2.26)$$

が得られる。従って、透過法に比べて、表面に形成される電場の強さが式 (2.25) の  $\alpha d$  の前の因子分だけ大きいので高感度反射法と呼ばれている。強い吸収のあるところでは異常分散が存在し、反射率が大きく変化する。特に、吸収係数の強い無機化合物や膜厚の大きい物質ではスペクトルが大きく歪むことがある

### 2.3.4 解析法



金属や半導体上に形成された化学吸着種や薄膜、あるいは生体物質や半導体試料をはじめ一般工業材料の評価などにフーリエ変換赤外分光法（Fourier Transform Instrated Spectroscopy）の測定対象は広域に及んできている。また、近年のコンピューターの進歩に支えられ FTIR の役割は極めて大きいものになっている。

装置は、主に光源、干渉計、検出器、コンピューター部からほとんどが構成されている。

干渉計（マイケルソン干渉計）はビームスプリッタと固定鏡および可動鏡からなり、図 2.7 に示されるようにコリメータ鏡によって平行光となったビームがビームスプリッタに入射し 2 つの光束に分割され、一方は固定鏡へ、もう一方は可動鏡に入射する。反射光による合成波の強度はビームスプリッタからの距離の差、行路差  $x$  の関数として

$$I(x) = \frac{1}{2} P(x) \left\{ 1 + \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) \right\} \quad (2.27)$$

のように表される。第 2 項が光源からの種々の光に対する交流成分を表したものであり、この干渉曲線がインターフェログラムである。すなわち、 $\lambda = 1/\tilde{\nu}$  とおき、種々の  $\tilde{\nu}$  に対する連続光を考えると

$$I(x) = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} P(\tilde{\nu}) \cos 2\pi \tilde{\nu} x d\tilde{\nu} \quad (2.28)$$

となる。

$P(\tilde{\nu})$  は光源からの強度である。

$I(x)$ 、つまりインターフェログラムを時間領域のスペクトル（time domain spectrum）と周波数領域スペクトル（frequency domain spectrum）を結ぶ関係であるフーリエ変換することによって、スペクトル  $B(\tilde{\nu})$  を求めることができる。図で、

可動鏡が一定速度  $V$  (cm/sec) で走査しているとき、行路差  $x$  は、時間  $t$  と、 $x = 2Vt$  の関係がある。また、周波数  $f$  (1/sec)、時間  $t$  (sec) における余弦波は  $\cos 2\pi f t$  であるから、光の波数  $\tilde{\nu}$  とインターフェログラムに含まれる周波数成分の間には、 $f = 2V\tilde{\nu}$  の重要な関係がある。可動鏡の走査選択は、①使用している検出器が TGS (triglycine sulfate:  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$ ) か MCT ( $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ) のいずれかであるか、②可動鏡の移動距離、すなわち高分解能か低分解能であるか、③観測したスペクトルの波数域、すなわち、近赤外部・中赤外部・遠赤外部のいずれの領域かなどに関する適切な選択が必要である。 $\tilde{\nu}$  cm の単色光（波長 =  $1000/\tilde{\nu}$   $\mu\text{m}$ ）のインターフェログラム  $I(x)$  は、 $\cos 2\pi \tilde{\nu} x$  が  $2\pi \tilde{\nu} x = 2\pi \tilde{\nu} n$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) ごとに最大値をとるので、

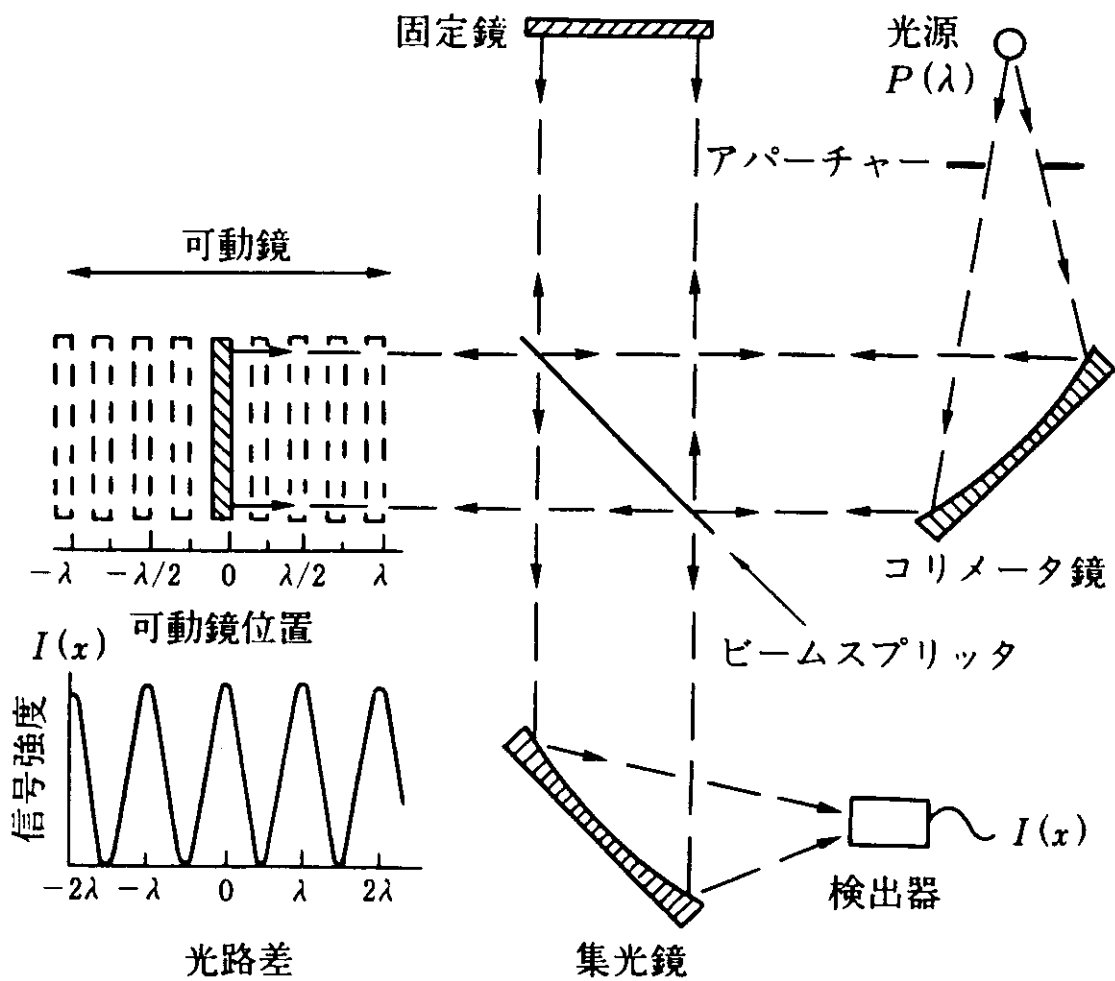


図2.7 干渉計とインターフェログラム

光路差が  $x = 0$  から  $x = 1\text{cm}$  まで可動鏡が動くとき  $\tilde{\nu}$  回最大値をとる。多くの波長成分を含むインターフェログラム  $I(x)$  は、光路差の大きいところでは一定値に収まるが、光路差が小さいところでは、各波数の光の干渉の結果として振動する。すなわち、出力赤外光はそのような光の干渉により変調されている。例えば、 $V = 0.16\text{ cm/sec}$  のミラー速度では上記の式より波数  $4000$  および  $400\text{ cm}^{-1}$  の光はそれぞれ  $1280\text{ Hz}$ 、 $128\text{ Hz}$  で変調されていることになる。

一般に時間の関数  $f(t)$  の周波数成分の最大値が  $f_{\max}$  のとき、 $1/(2f_{\max})$  秒ごとにデータをサンプリングすれば、検出器に入ったすべての赤外光による変調を観測できる (Nyquist の定理)。例えば、 $\tilde{\nu}_{\max} = 4000\text{ cm}^{-1}$ 、 $V = 0.16\text{ cm/sec}$  では、 $1/(2 \times 1280)$  秒ごとあるいは鏡の可動距離にして  $x = 0.16/2560\text{ cm} = 0.625\mu\text{m}$  ごとにサンプリングを行えばよい。インターフェログラムをそのようなサブミクロンレベルの等間隔点で観測するために、通常 He-Ne レーザー (波長  $632.8\text{ cm}$ ) の単色光を用いる。このレーザー光による正弦波が 0 になる間隔 ( $1/2$  周期) は  $0.3164\mu\text{m}$  である。この間隔でサンプリングを行えばその分光計で観測できる最大波数は  $15804\text{ cm}^{-1}$  となる。2 倍の間隔でサンプリングすれば  $7902\text{ cm}^{-1}$  までのスペクトルが得られることになる。

$$I(x) = \int_0^{\infty} B(\tilde{\nu}) \cos 2\pi \tilde{\nu} x d\tilde{\nu} \quad (2.29)$$

$$B(\tilde{\nu}) = \int_0^{\infty} I(x) \cos 2\pi \tilde{\nu} x dx \quad (2.30)$$

の関係でわかるように、インターフェログラム  $I(x)$  は、 $(-\infty < x < \infty)$  にわたって、したがって可動鏡を無限大距離動かすことが要求されるように見える。実際にはこれは不可能なことなので、有限範囲でのみミラーを動かし有限の積分範囲でフーリエ変換を行うことになる。このように積分範囲が有限であることに起因するスペクトルのゆがみを減少させる操作のことをアポダイゼーションという (図 2.8)。図のフーリエ変換像に示されるように、スペクトルのすその部分がプラス側、マイナス側へと波打って現れる、これをリップルという。このようにリップルを小さくする関数のことをアポダイゼーション関数という。この関数の矩形波ではリップルが大きい、三角波ではリップルは小さい。一方、リップルが小さいと、分解能は若干低下してスペクトル幅が広がる。したがって、実験目的に応じたアポダイゼーション関数の適切な選択が必要であり、ピークの半値幅の比較の場合などにはどのアポダイゼーション関数を用い

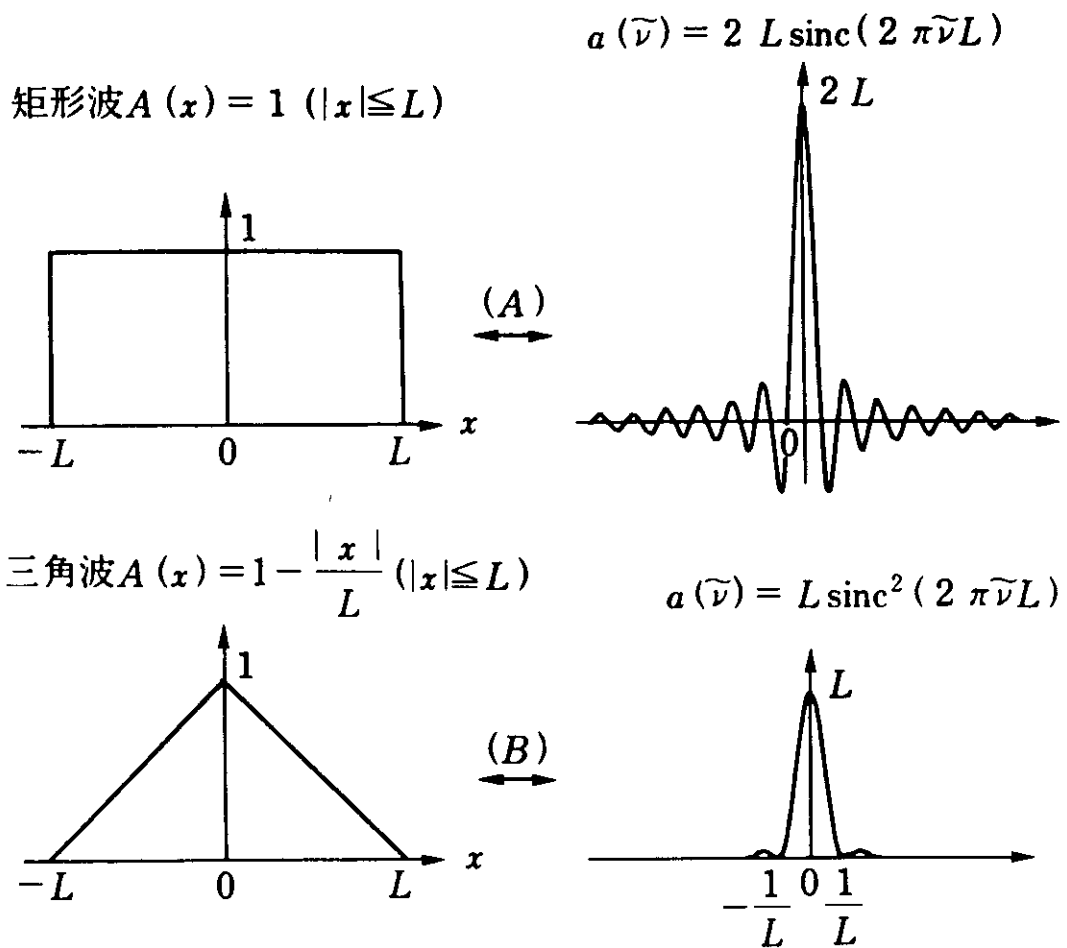


図2.8 アポダイゼーション  
 矩形波、三角波とそのフーリエ変換像  
 $\left( \frac{\sin x}{x} \equiv \operatorname{sinc} x \right)$

ているかが重要となる。表 2.1 によく用いられるアポダイゼーション関数の例[31]を示す。その中でも最もよく用いられる関数は図 2.8 に示した三角形アポダイゼーションである。すなわち、

$$B'(\tilde{\nu}) = \int_0^\infty A(x)I(x)\cos 2\pi\tilde{\nu}x dx \tag{2.31}$$

$$A(x) = \begin{cases} 1 - \frac{|x|}{L} & (|x| < L) \\ 0 & (|x| > L) \end{cases} \tag{2.32}$$

その図で  $A(x)$  のフーリエ変換は、

$$a(\tilde{\nu}) = L \sin^2(\pi\tilde{\nu}L)/(\pi\tilde{\nu}L)^2 \tag{2.33}$$

となりフーリエ変換されたスペクトル  $B'(\tilde{\nu})$  に  $a(\tilde{\nu})$  が重ね合わされてスペクトル幅の広がりが生ずることになる。

近接した 2 本のスペクトル線  $\tilde{\nu}_1$ 、 $\tilde{\nu}_2$  を区別するためには、 $\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2$  と光路差  $\Delta$  または鏡の移動距離  $L$  の間に  $\Delta\tilde{\nu}$ (分解能)  $= 1/\Delta = 1/(2L)$  が成り立つので、分解能を向上させるためには可動鏡の移動距離を大きくする必要がある。実際に、可動鏡が 0.5 cm 移動すると約 2 cm<sup>-1</sup>、10 cm 移動すると約 0.1 cm<sup>-1</sup> の分解能がそれぞれ得られることになる。このように分解能の高い装置を比較的容易に FTIR では作成できる特徴がある。また、干渉計内での光は完全に平行光線ではなく、現実には有限の大きさの光源を用い、ある大きさの口径のアパーチャーを使用するために非平行な成分が含まれている。このようなアパーチャーの効果に基づく分解能の限界もあり、高分解能を必要とするほど、アパーチャーの口径を小さくする必要がある。表 2.2 に、可動鏡の最大光路差  $\Delta$  と分解能およびアパーチャーの口径についての関係を示す。

表 2.2 可動鏡の最大光路差と分解能および  
アパーチャーの口径についての関係

$\Delta$ (最大光路差、cm)	2	1	0.5	0.25	0.125
$\Delta \tilde{\nu}$ (分解能、cm <sup>-1</sup> )	0.5	1	2	4	8
$l$ (アパーチャー、mm)	14	9.5	7	5	3.4

表 2.1 主なアポダイゼーション関数の特性

アポダイゼーション関数 $A(x)$ ( $ x  \leq L$ ) <sup>a)</sup>	$F\{A(x)\}$	半値幅	分解能 <sup>b)</sup>	ピーク 高さ <sup>c)</sup>	リップル <sup>d)</sup> (%)
矩形 1	$2L \sin(2\pi \tilde{\nu} L) / 2\pi \tilde{\nu} L$	$0.60/L$	$0.68/L$	2.0	-21.5
三角形 $1 - \frac{x}{L}$	$L \sin^2(\pi \tilde{\nu} L) / (\pi \tilde{\nu} L)^2$	$0.88/L$	$0.88/L$	1.0	+4.5
余弦関数 $\cos\left(\frac{\pi x}{2L}\right)$	$\frac{\pi L}{(\pi/2)^2 - (2\pi \tilde{\nu} L)^2} \cos(2\pi \tilde{\nu} L)$	$0.82/L$	$0.85/L$	1.27	-6.7
Happ Genzel $0.54 + 0.46 \cos\left(\frac{\pi x}{L}\right)$	$\left\{ \frac{0.54}{\pi \tilde{\nu}} + \frac{(0.46)4\pi \tilde{\nu} L^2}{\pi^2 - (2\pi \tilde{\nu} L)^2} \right\} \sin(2\pi \tilde{\nu} L)$	$0.91/L$	$0.89/L$	1.08	-0.6
ローレンツ型 $\exp\left\{-\frac{ x }{L}\right\}$	$\frac{2L}{1 + (2\pi \tilde{\nu} L)^2} \{1 + e^{-1} [2\pi \tilde{\nu} L \sin(2\pi \tilde{\nu} L) - \cos(2\pi \tilde{\nu} L)]\}$	$0.71/L$	$0.73/L$	1.26	-5.5
ガウス型 $\exp\left\{-\left(\frac{2.24x}{L}\right)^2\right\}$	$\frac{L\sqrt{\pi}}{2.24} \exp\left\{-\left(\frac{\pi \tilde{\nu} L}{2.24}\right)^2\right\}$	$1.17/L$	$1.16/L$	0.79	-0.0

a)  $A(x) = 0$  ( $|x| > L$ ).

b) 分解能はピーク高さに対して2%のへこみが生ずる場合について示してある。なお、20%のへこみでは、矩形関数で、 $0.73/L \text{ cm}^{-1}$ 、三角形で  $1/L \text{ cm}^{-1}$  となる。

c) 三角形の場合のピーク高さを1としたときの相対値。

d) ピーク高さに対するリップルの大きさの割合。

インターフェログラム  $I(x)$  は偶関数で表わされるはずで、理想的には光路差ゼロの点を中心として左右対称になるべきである。しかしながら、実際には、装置の光学系や電気系によって、インターフェログラムには位相誤差が含まれてしまい非対称な  $I(x)$  が得られるのが通常である。このために、最大強度を与える位置を光路差 0 とし、ゼロ点近傍の狭い範囲のインターフェログラムから計算で位相補正するなどにより左右対称な  $I(x)$  を求めることができる。

最後に、FTIR 装置の基本構成の中で取り扱い上重要なものについて述べることにする。

FTIR では、必要な赤外領域に合わせるための交換素子としてビームスプリッタがあるが、通常赤外域のビームスプリッタとしては、KBr 上に Ge を蒸着し、さらに KBr 板で Ge をはさんだものが利用される。本研究においても、KBr ビームスプリッタを使用した。ただし、KBr は吸湿するので除湿には細心の注意を払わなければならない。

次に赤外線検出器であるが、本研究では最もよく用いられる検出器の一つである MCT を用いた。MCT は、水銀とカドミウムとテルルの半導体を受光素子とした検出器である。その感度特性は、特定波長領域 ( $5000 \sim 1000 \text{cm}^{-1}$ ) において高い。MCT は液体窒素で冷却して使用するものであり、広いスペクトル領域で感度特性が大きくかつ高い周波数応答性を示す。したがって、速い鏡のスキャンを採用することができ、スピードを要求する高速スキャン測定に有利である。

フーリエ変換赤外分光計 (Nicolet 製 FTIR, Magna860) を用いて振動スペクトルを観測することにより、表面吸着物の分子種、構造、状態に関する情報を得ることができる。設置した FTIR の仕様として、エネルギー分解能  $0.1 \text{cm}^{-1}$ 、周波数範囲  $11700 \sim 600 \text{cm}^{-1}$  (検出器は水銀カドミウムテルライド (MCT) を使用)、グローバー光源、高速スキャン回数  $45 \text{scan/s}$  以上などが挙げられる。真空チャンバーの外に設置した本体 (光源および干渉計) からの赤外光を  $\text{BaF}_2$  の真空窓を通して試料表面に照射する。 $\text{BaF}_2$  窓は汚染物に弱いため扱いには注意を要する。また、水や二酸化炭素の影響を防ぐためにコンプレッサーで乾燥空気や液体窒素ボンベからの噴出する窒素ガスなどでパージした。試料表面からの反射光を真空チャンバー外の検出器で検出し、試料表面での吸収スペクトルを測定する (赤外反射吸収分光法: IRAS)。試料への集光には焦点距離  $30 \text{cm}$  の放物面鏡を使用した。また、P 偏光した赤外光を試料表面に対して浅い角度 ( $5 \sim 10^\circ$ ) で入射させることにより表面吸着種に対する感度が高い条件で実験が行えるよう設計した。高速測定が可能であり、繰返し同じ反応が起こる系に対しては、 $0.1 \text{ms}$  の時間分解能を持つ。

測定は、入射赤外のうち入射面内（P 偏向）成分だけが表面化学種と相互作用できるので、FTIR 分光器で測定を行う場合、あらかじめ S 偏向を偏向子でを用いて除去し、P 偏向だけを入射するとによりダイナミックレンジを下げるができる。本研究では、測定温度（90K 以下）で吸着種の存在しない試料からのシングルビームスペクトルをバックグラウンドとし、実験後の試料スペクトルとの比をとることでデータを得ている。

### 2.3.5 超高真空チェンバーとの組み合わせ

超高真空チェンバーと FTIR 装置は図 2.9 に示したように組み合わせられている。通常、FTIR は、FTIR 本体ボックス内に光源、干渉鏡、試料室などが組み込まれているが、本研究においては、超高真空チェンバー内の試料表面を測定する必要があり、FTIR 本体ボックスからの赤外光をボックス外に取り出し、超高真空チェンバーへの入射光学系内の集光鏡で集光した光を超高真空チェンバー内の試料表面に照射し、反射光を超高真空チェンバーの外に設置した検出器（MCT）で検出する、というシステムをとっている。入射光学系、検出器と超高真空チェンバーの間には、フッ化バリウム製の窓を使用している。試料表面への赤外光の入射角度は、約  $85^{\circ}$  であり、試料が金属の場合に高い感度で表面吸着種を検出できる高感度反射測定を行えるよう設計されている。



## 2.4 超音速分子線装置

本研究では、分子線を用いることで、現在までにほとんど行われていない表面反応に関する研究を行う。分子線を用いることで、反応機構などを調べることも可能である。超音速分子線の速度は小さなノズルを通過する時の断熱膨張を考えれば理解しやすい。その速度は、式 (2.34) で与えられる。

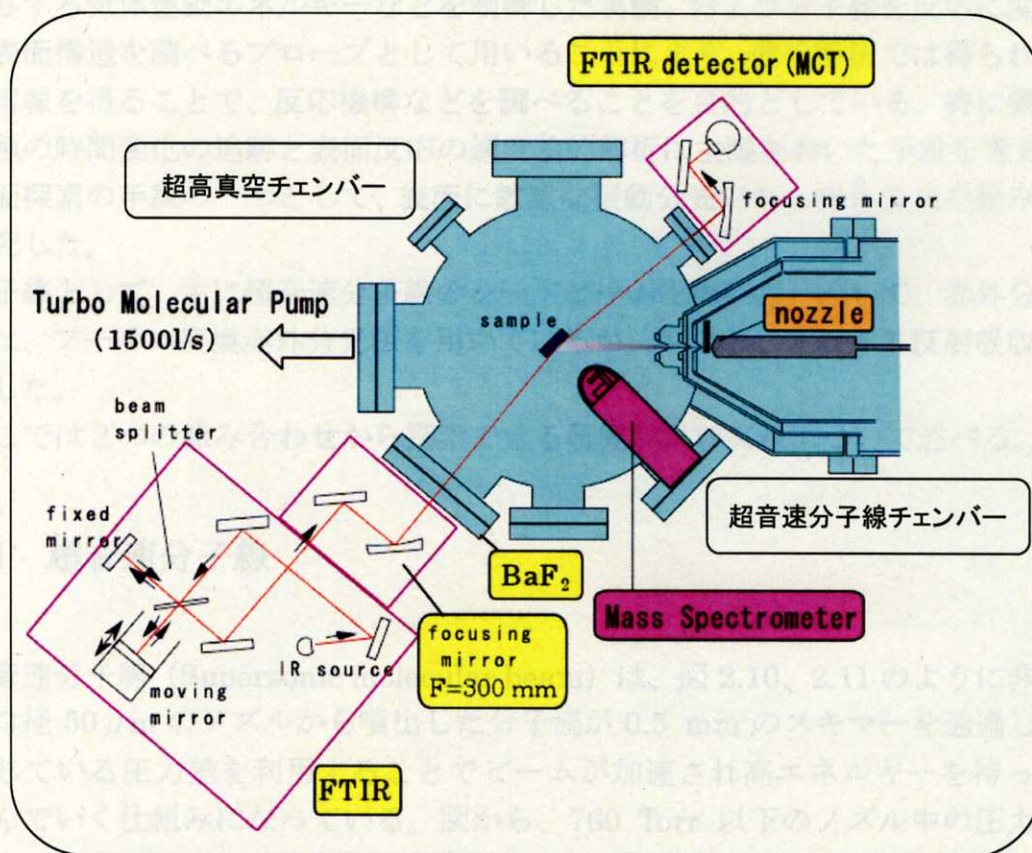


図 2.9 FTIR と超高真空チェンバー

図 2.10、2.11 のように非常に小さいノズル (直径 0.5 mm) を通過したときに生じる断熱膨張によって、分子が加速され高エネルギーを持つ。粒子が飛んでいく仕組みは、図 2.9 から、760 Torr 以下のノズル中の圧力から約  $10^{-4}$  Torr  $\sim 10^{-6}$  Torr まで加速されている。また、

$$V = \sqrt{\frac{2RT}{M} \cdot \frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad \left( \gamma = \frac{C_p}{C_v} \right) \quad (2.34)$$

$T$  は温度、 $M$  は気体の平均分子量である。この式から、速度は特に温度に依存することがわかる。図 2.10 にノズルの先端の拡大図を示した。気体がノズルから噴出するときのノズル側の圧力  $P_0$  に対し、外側の  $P_{\text{out}}$  はとても低圧になっていなければならない。そして、ノズル断面が最小の部分で分けて 3ヶ所の速度を順に  $V_1$ 、 $V_2$ 、 $V_3$  と定義すると、圧力差があるために低圧側の速度  $V_1$  は常に速い状態で、超音速分子線になるためには少なくとも  $V_3$  において音速を超えていなければならない。よって断面最小部分の速度  $V_2$  が音速より小さければ ( $V_2/V_{\text{sound}} < 1$ )、 $V_1 < V_2 > V_3$  となり超音速分子線は得られない。しかし、速度  $V_2$  が音速に等しくなれば ( $V_2/V_{\text{sound}}$

## 2.4 超音速分子線装置

本研究では、分子線を用いることで、現在までにほとんど行われていない表面反応に  
関与する気体運動エネルギーなどを制御した実験、および分子線を反応に関与させ  
ずに表面構造を調べるプローブとして用いることにより、他の手法では得られない表  
面の情報を得ることで、反応機構などを調べることを目的としている。特に吸着種と  
脱離種の時間変化の追跡と表面反応の速度論的解析に主眼をおいた手段を考えた。そ  
の表面探索の手段の一つとして、表面に敏感な振動分光である赤外分光を組み合わせ  
て研究した。

分子線として、主に超音速分子線のシードビームを用いた。そして、赤外分光につ  
いては、フーリエ変換赤外分光法を用いているが、手法としては赤外反射吸収分光を  
採用した。

ここでは2つの組み合わせから探索できる研究および実験について述べる。

### 2.4.1 超音速分子線

超音速分子線 (Supersonic molecular beam) は、図 2.10、2.11 のように非常に小  
さい口径  $50\mu\text{m}$  のノズルから噴出した分子流が  $0.5\text{ mm}$  のスキマーを通過したとき  
に生じている圧力差を利用することでビームが加速され高エネルギーを持った粒子  
が飛んでいく仕組みになっている。図から、 $760\text{ Torr}$  以下のノズル中の圧力から約  
 $10^{-4}\text{ Torr}\sim 10^{-5}\text{ Torr}$  という大きな圧力差によって加速されている様子がわかる。また、  
チョッパーによってビームを切ってパルス化し、その信号データを矩形波とすること  
も可能である。超音速分子線の速度は小さなノズルを通過する時の断熱膨張を考えれ  
ば理解しやすい。その速度は、式 (2.34) で与えられる。

$$V = \sqrt{\left(\frac{2RT}{M} \cdot \frac{\gamma}{\gamma-1}\right)} \quad \left(\gamma = \frac{C_p}{C_v}\right) \quad (2.34)$$

Tは温度、Mは気体の平均分子量である。この式から、速度は特に温度に依存するこ  
とがわかる。図 2.10 にノズルの先端の拡大図を示した。気体がノズルから噴出する  
ときのノズル側の圧力  $P_{\text{in}}$  に対し、外側の  $P_{\text{out}}$  はとても低圧になっていなければならない。  
そして、ノズル断面積が最小の部分で分けて 3 ヶ所の速度を図のように  $V_1$ 、  
 $V_2$ 、 $V_3$  と定義すると、圧力差があるために低圧側の速度  $V_1$  は常に遅い状態で、超音  
速分子線になるためには少なくとも  $V_3$  において音速を越えていなければならない。  
よって断面積最小部分の速度  $V_2$  が音速より小さければ ( $V_2 / V_{\text{mach}} < 1$ )、 $V_1 < V_2 > V_3$   
となり超音速分子線は得られない。しかし、速度  $V_2$  が音速に等しくなれば ( $V_2 / V_{\text{mach}}$

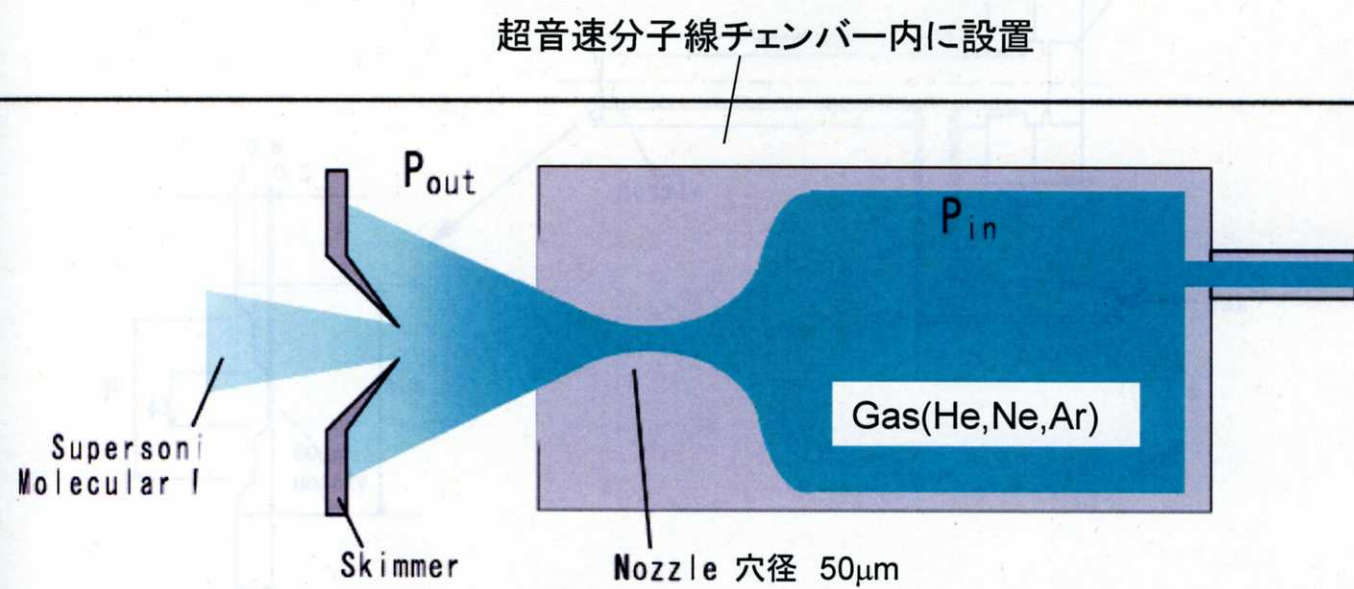


図 2.10 超音速分子線ノズルの模式図

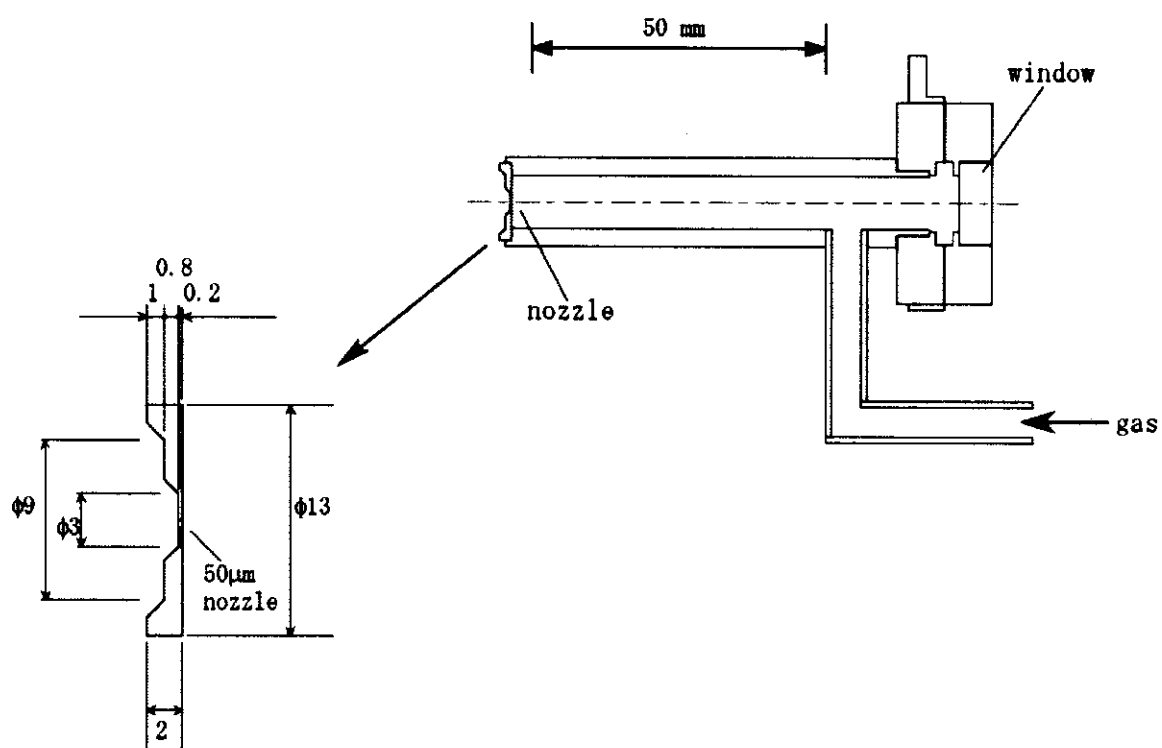


図 2.11 超音速分子線ノズル図

=1)、 $V_1 < V_2 < V_3$  となり超音速分子線が得られるのである。

## 2.4.2 シードビーム (Seeded Beam)

作成法はノズルビームと同じであるが、ソースガスとして重い気体と軽い気体の混合ガスを用いる。混成比を大きく偏らせておくと、ビーム速度  $v$  は主成分で決定される。本研究では、少量の重い気体である Xe を多量の軽い気体である He に混合する(シードする)と、Xe は He ガスに押されて He と同じ速度のビームが得られる。これを運動エネルギーに換算すると質量比に相当する利得が得られる。つまり

$$\frac{1}{2} m_h v_h^2 = \frac{m_h}{m_l} \left( \frac{1}{2} m_l v_l^2 \right) \quad (2.35)$$

である。 $h$  は重い原子を、 $l$  は軽い原子を表す。He と Xe の場合は、質量比が約 32.8 倍であるから、He 原子の持つ熱運動エネルギーを 100 meV とすると、6.5 eV の高い運動エネルギーを持つ Xe ビームが作り出せることになる。逆に重いガス中で軽い気体を減速させることもできる。

一般的なシードビームについての速度とエネルギーを表 2.3 にまとめた。速度は式 (2.36) から、エネルギーは式 (2.37) から求めた[32]。

$$V = \sqrt{2RT_0 \frac{\sum_i X_i \frac{\gamma_i}{\gamma_i - 1}}{\sum_i X_i W_i}} \quad \left( \gamma = \frac{C_p}{C_v} \right) \quad (2.36)$$

$$E = WRT_0 \frac{\sum_i X_i \frac{\gamma_i}{\gamma_i - 1}}{\sum_i X_i W_i} \quad (2.37)$$

$W_i$  は質量数、 $X_i$  はシードビーム中の割合、ビームは常温で使用しているので  $\gamma_i$  については Xe、He とともに 1.666 を用いている。この結果から速度は温度依存しているために高温の方が速度、エネルギーともに高くなっている。よって、より高いエネルギーを得るためにはノズルの加熱が有効である。また、Ar 原子を少量だけ重い Xe 原子と混合すると減速され、軽い He 原子に混合すると加速していることがわかる。以上より、エネルギーの範囲は通常の気体においては 80meV 以下 (1000K) となり、分子線を用いると数 10 meV～数 eV の高エネルギーが得られることがわかった。

表 2.3 シードビームの速度とエネルギー

	T (K)	V (m/s)	E (meV)
100% Ar	300	600	80
1% Ar in Xe	300	300	20
1% Ar in He	300	1700	600
1% Xe in He	1300	3200	7000

固体表面において、素過程は熱や光以外にも、分子線を利用して高運動エネルギーを持った粒子を表面に照射することで表面吸着種を制御できる可能性がある。本研究で行う衝突誘起脱離過程はある意味でスパッタリングの域に入るのかもしれない、それは表面自体ではないにしろ表面から何かしら物質を叩き出す過程を考えれば、弱いスパッタと考えるのも一つのイメージである。

本研究の目的である衝突誘起脱離過程には、He ガス中に少量 Xe 原子を混合して加速するシードビームを用いて高運動エネルギーを獲得している。そして、この Xe 原子ビームの運動エネルギーは、飛行時間測定 (time-of-flight : TOF) によって見積もった。He ガスへの Xe 原子混合の割合を 1、2、4、6、10% としたときに、Xe 原子の運動エネルギーはそれぞれ、1.23、1.07、0.93、0.88、0.59 eV となった。分子線源のソース圧は 1500 Torr で、温度は室温とした。入射角は約 45° である。これは赤外反射吸収分光法が大きい入射角（本研究では約 85°）で赤外光を反射させると吸収強度が大きいという原理に基づいていることと、試料冷却機構により試料ホルダーが固定されるためである。

Xe ビームフラックスは以下のように求めた。本体である測定用のテストチャンバー内に単位時間あたりに入る Xe 原子数  $N$  とビーム照射前後の分圧の差から式 (2.38) が与えられる。

$$N = \Delta P \frac{S}{kT} \quad (2.38)$$

$S$  は排気速度 (pumping speed)、 $k$  は Boltzmann 定数、 $T$  は気体温度である。ただし、Xe ビームが試料全体に広がっているわけではないことからビームの断面積、およびビームの入射角を考慮しなければならない。よって、次の式 (2.39) から Xe ビームフラックス  $F_{Xe}$  が求められる。

$$F_{Xe} = N \frac{\cos \theta}{A} \quad (2.39)$$

$\theta$ はビームの入射角、 $A$ はビームの断面積である。実験では、Xe 原子の排気速度  $S$  は  $1.1 \times 10^4 \text{ cm}^3/\text{s}$ 、温度  $T$  は 300K、ビームの断面積  $A$  は  $0.1 \text{ cm}^2$  の条件で行った。よって、1.23 eV の Xe ビームフラックスは  $3.9 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^2 \text{ s}$  と求められた。求められた結果は表 3.5.1 に示してある。

### 2.4.3 分子線と赤外分光の組み合わせ

近年、フーリエ変換赤外分光計 (FTIR) の改良、発展はめざましいものがあり、赤外吸収分光が比較的容易になってきている。すなわち、赤外検出器、プリアンプ、A/D コンバーター、干渉計の改良により、 $10^{-5}$  程度の吸光度が容易に検出可能になり、高速スキャンによってミリ秒のオーダーからの時間分解スペクトル測定も可能となった。よって、直接、分子を観測しながら速度論的情報を得ることが可能になってきている。以上より、分子の固体表面での吸着、反応、脱離などの動的過程をリアルタイムで観測できるようになってきた。そして、高分解能、光学的分光法 (超高真空を必要としない) といった従来からの特徴を活かし、良く規定された連続分子線、パルス分子線などを FTIR と組み合わせることによって、表面における吸着分子のダイナミクス・キネティクスを定量的に追跡することが可能になってきた。現在までに、たとえば、吸着・表面拡散、表面反応、脱離に関する研究が報告されている。

フーリエ変換赤外吸収分光法は、高感度、高分解能で吸着種の構造、サイト、配列、被覆率等の状態測定を可能としている。本研究では、赤外反射吸収分光法を用いている。

次に具体的な分子線と赤外分光と組み合わせる技術について述べる。

分子線の特徴は以下のように挙げることができる。

- ①並進運動エネルギーおよび並進方向が揃っている。
- ②分子を質量数の異なる他の分子に混ぜることにより並進エネルギーを制御できる。
- ③ノズルの加熱により分子の並進エネルギー、振動エネルギーを制御できる。
- ④チョッパー (スリットの入った円板) を回転させることによりパルス化した分子線 (パルス分子線) を作ることができる。

これらのエネルギー的制御、または時間的制御によって表面探索プローブとしての役割が多く期待される。

また、分子線と赤外分光の結合による表面研究への応用方法として、大きく分けて



以下のようなものが挙げられる。

#### (1) 表面反応の速度論的解析

パルス分子線を利用する。パルス化した分子線を表面に照射したとき、単に散乱された場合はやはりパルスとして検出されるが、表面でトラップされたり、反応した場合は脱離生成物や吸着物の時間変化は入射パルスとは異なった波形となって検出される。この波形のずれから表面での吸着や反応の速度論に関する情報が得られる。

#### (2) 不活性分子などの反応促進および新しい反応の発見

通常の気体の導入方法（内部エネルギーが室温程度）では、反応しない、もしくは反応確率が低い系において、分子線を用いて並進・振動エネルギーを増加させることによって反応が活性化されたり、新たな反応が導かれる場合がある。分子線を利用することにより他の方法では得られない物質を作り出すことができる可能性がある。

#### (3) 表面構造の解析

He 原子回折を行う。速度のそろった He 原子線を表面に照射したときに観測される回折パターンから表面周期構造に関する情報が得られる。電子に比べて固体の最表面に敏感であり、最表面の構造を調べる上で非常に有効な方法である。

本研究は、これらの応用のうち(1)と(2)が研究対象となっている。また、これらの実験方法として次のようなことが考えられる。

#### (1) 表面反応の速度論的解析

この実験においてはパルス分子線を利用する。チョッパーを用いてパルス化した分子線を表面に照射する。このとき、吸着したり反応したりせずに単に散乱された場合は、分子の質量分析計強度の時間変化は入射した分子線のパルスと同じものが得られるであろう。ところが、吸着したり反応した場合は、質量分析計強度の時間変化、および吸着物の赤外分光計強度の時間変化は、反応の速度論的パラメーターに従ったものになると考えられる。パルス分子線を照射したときの質量分析計の信号強度、吸着物の赤外分光計の信号強度の時間変化を測定することにより、反応の速度論的なパラメーターに関する情報が得られる。

#### (2) 不活性分子などの反応促進

並進・振動エネルギーの増加が不活性分子の反応確率を増加させたり、また通常のエネルギーでは起らなかった反応経路が選択される場合がある。質量分析計、赤外分光計などを用いて、脱離生成物や吸着物をモニターすることにより、表面反応に対する分子線の効果を調べることができる。

#### (3) He 原子回折

超音速分子線チャンバー内のノズルから噴出した He 原子線を試料表面に照射する。照射された He 原子は表面で散乱されるが、表面に周期構造がある場合は電子の場合と同様に回折条件にしたがった強度分布が現れる。この強度分布は質量分析計を試料を中心に回転させながら測定することによって得られる。



本研究では吸着種の時間変化を追跡し、表面反応の速度論的解析を行うために分子線と赤外分光の結合を利用した表面研究を行うための実験装置を使用した。

#### 2.4.1 超音速分子線チャンバー

本研究で用いた超音速分子線装置の概略図を図 2.12 に示す。数十ミクロンの穴(ノズル)の開いた容器に気体を導入して一定の圧力に保ち、ノズルの外側を真空中に保つと、分子がノズルから噴出する。この分子をスキマー (skimmer) を用いて取り出したものが分子線である。分子線を超高真空中に導入する場合は、バックグラウンドとなる気体分子を取り除くために差動排気する必要がある。図では全部で3段の差動排気が行われている。装置は、リザーバタンクからノズルへとガスを導入する部分と、ノズルから初段スキマーまでの部分 (第一室)、初段スキマーから第2スキマーまでの部分 (第2室)、そして第2スキマーからコリメーターまでの部分 (第3室) に分けられ、それぞれがターボ分子ポンプやロータリーポンプで差動排気されており、三段排気となっている。実験開始前にボンベからリザーバタンクへ目的の圧力まで充填される。リザーバタンクがノズル内部の圧力変化に対するバッファーとして働くので、長時間の実験においてもノズル内の圧力は常にほぼ一定に保たれ、分子線強度は変化しない。

第一室は大型の液体窒素トラップが取り付けられており、排気速度 3500 l/s の 10 インチディフュージョンポンプ (ULVAC 製、ES803) と排気速度 1600 l/s のメカニカルブースターポンプ (ULVAC 製、PMB-006) を直列につないで排気している。分子線を用いるためにはこのような大型の排気系が必要になってくる。その理由は、ノズルより噴出した分子のうち、スキマーを通過しなかった分子はすべて第一室で排気されることになる。排気機構の能力が低いと第一室の真空度が悪くなりノズルから噴出した分子と室内の分子との衝突頻度が増加するためにマッハディスクがスキマーの手前に出てきて断熱膨張によるノズル分子線作成条件がくずれ、スキマーを通過する分子数が減少し、超音速分子線が得られなくなってしまう。つまり、第一室の排気能力が低いと分子線強度の減少をまねくことになる。このために第一室の排気系は強力なものが要求されるのである。また、第二室と第三室はそれぞれ排気速度 500 l/s と 50 l/s のターボ分子ポンプで排気されている。また、実験では、ノズルから噴出される超音速分子線は 80Hz 交流モーターによって溝が付けられたディスク (チョッパー) によって区切られたものを用いた。分子線は、圧力計が備え付けられた 2000 ml のリザーバタンクに気体をそれぞれ導入し、混合できるようになっている。

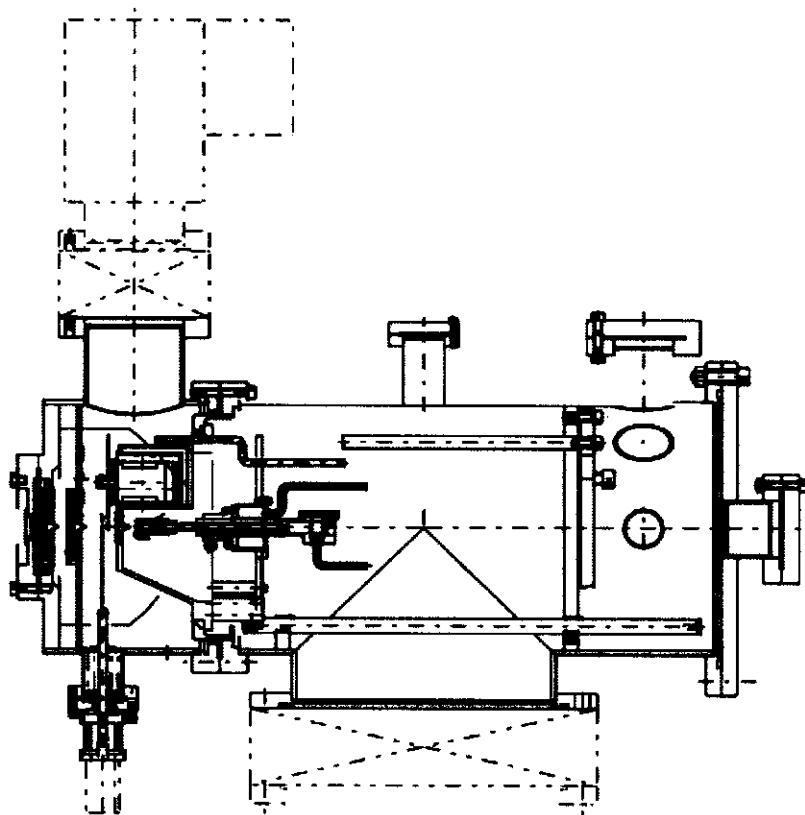


図 2.12 超音速分子線チェンバー

## 2.5 飛行時間測定 (Time-of-flight)

### 2.5.1 原理

飛行時間測定は、分子などの粒子が一定距離を移動するのに要する時間を測定することにより、その粒子のエネルギーなどを測定する方法である。本研究では、分子線の Xe 原子の運動エネルギーを決定するために用いた方法である。

一般に分子線をある場所から短時間内に出発させると、一定距離  $L$  を飛行する間に速度分布による分散が起こる。速度  $v$  の粒子が距離  $L$  を飛行するのに要する時間  $t$  は  $L/v$  であるから、

$$f(v)dv = (2v^3/\alpha^4) \exp(-v^2/\alpha^2) dv \quad (2.40)$$

式 (2.40) で示されるマクスウェル速度分布をもつ分子線を一つのスリットをもつ高速回転する円盤 (チョッパー) でチョッピングして飛行時間法 (Time-of-flight) にかけて、距離  $L$  の位置に置かれた質量分析計に  $t$  と  $t+dt$  間に到達する分子数は

$$f(t)dt = 2nL^4 \alpha^{-4} t^{-5} \exp(-L/\alpha^2 t^2) dt \quad (2.41)$$

で与えられる。しかし、実際の信号はビーム幅、スリット幅ともに有限であるから、スタート時間の広がりを示すゲート関数を考慮しなければならない。ゲート関数は台形で

$$\left. \begin{array}{ll} 0 \leq t' \leq t_1 & G(t') = t'/t_1 \\ t_1 \leq t' \leq t_2 & G(t') = 1 \\ t_2 \leq t' \leq t_3 & G(t') = -t'/t_1 + t_3/t_1 \end{array} \right\} \quad (2.42)$$

で与えられ、ゲート関数  $G$  を考慮した信号は

$$F(t) = \int G(t') f(t-t') dt' \quad (2.43)$$

となる。この信号データの解析から速度分布などの情報が得られる。

### 2.5.2 測定法

TOF の測定法を説明する。チョッパーでパルス化した He ガス中にシードする Xe 原子の割合を変えた分子線を照射し回転質量分析計で検出する。なお、試料は上部に移動させてあり、回転質量分析の位置は分子線強度最大の位置に調整した。検出した

信号はフォトカプラーからくる信号をトリガーとしてマルチチャンネルアナライザーに蓄積する。

図 2.13 に実験のブロックダイアグラムを示す。回転質量分析計からの出力はプリアンプ (ORTEC 製、124)、シェーピングアンプ (大阪電波製、MPS-1224)、波高ディスクリミネーター (CAMBERRA 製、2032) を経てマルチチャンネルアナライザー (ラボラトリー・イクイップメント、MCA-48F) に蓄積する。マルチチャンネルアナライザーのチャンネル数は 4096 チャンネルで 1 チャンネルあたり  $20\mu\text{s}$  である。マルチチャンネルアナライザーに与える外部同期信号について説明する。フォトカプラーからの正のパルスは波形整形回路で整形されることにより負のパルスとなる。このパルスをシングルチャンネルアナライザーに取り込み、サンプリングする電圧域を最低電圧とウィンドウ電圧で調節し、1 サイクルあたり 1 パルスの TTL 信号を取り出し、これをマルチチャンネルアナライザーの外部同期信号として入力する。データはパーソナルコンピュータによって記憶媒体に記録され、測定後の解析から動的情報の抽出を行う。

### 2.5.3 解析法

本実験における TOF 解析法は、以下の通りにフーリエ解析法で行った。チョッパーが開き始めてから質量分析計で原子を検出するまでの時間を TOA (Time-of-Arrival ; 到達時間) と呼ぶとする。実際に測定できるのはある到達時間に検出される原子の分布 ( $I(t_{\text{toa}})$ ) なので TOA から TOF を求めて原子の TOF 分布 ( $F(t_{\text{tof}})$ )、もしくは速度分布 ( $F(v)$ ) を得ることが解析の目的である。TOA ( $t_{\text{toa}}$ ) は下に示す三つの時間の和と考えられる。

$$t_{\text{toa}} = t_{\text{gate}} + t_{\text{tof}} + t_{\text{mass}} \quad (2.44)$$

$t_{\text{gate}}$  はチョッパーが開き始めた時刻から (質量分析計で検出される) 原子がチョッパーを通過するまでの時間、 $t_{\text{tof}}$  は原子がチョッパーから質量分析計まで飛行する時間、 $t_{\text{mass}}$  は原子が質量分析計内を通過する時間である。図 2.14 に TOA について示した。質量分析計内での He、Xe の運動エネルギーが 12eV と決まっているので  $t_{\text{mass}}$  はそれぞれ簡単に求められる。質量分析計内でのイオンの飛行距離を  $d$  (223mm)、エネルギーを  $E$  (12eV)、質量数を  $m$  (He は 4、Xe は 133) とおくと

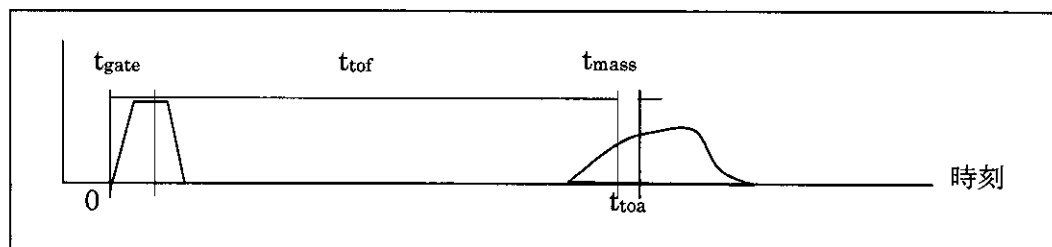


図 2.14 TOA (Time-of-Arrival ; 到達時間)

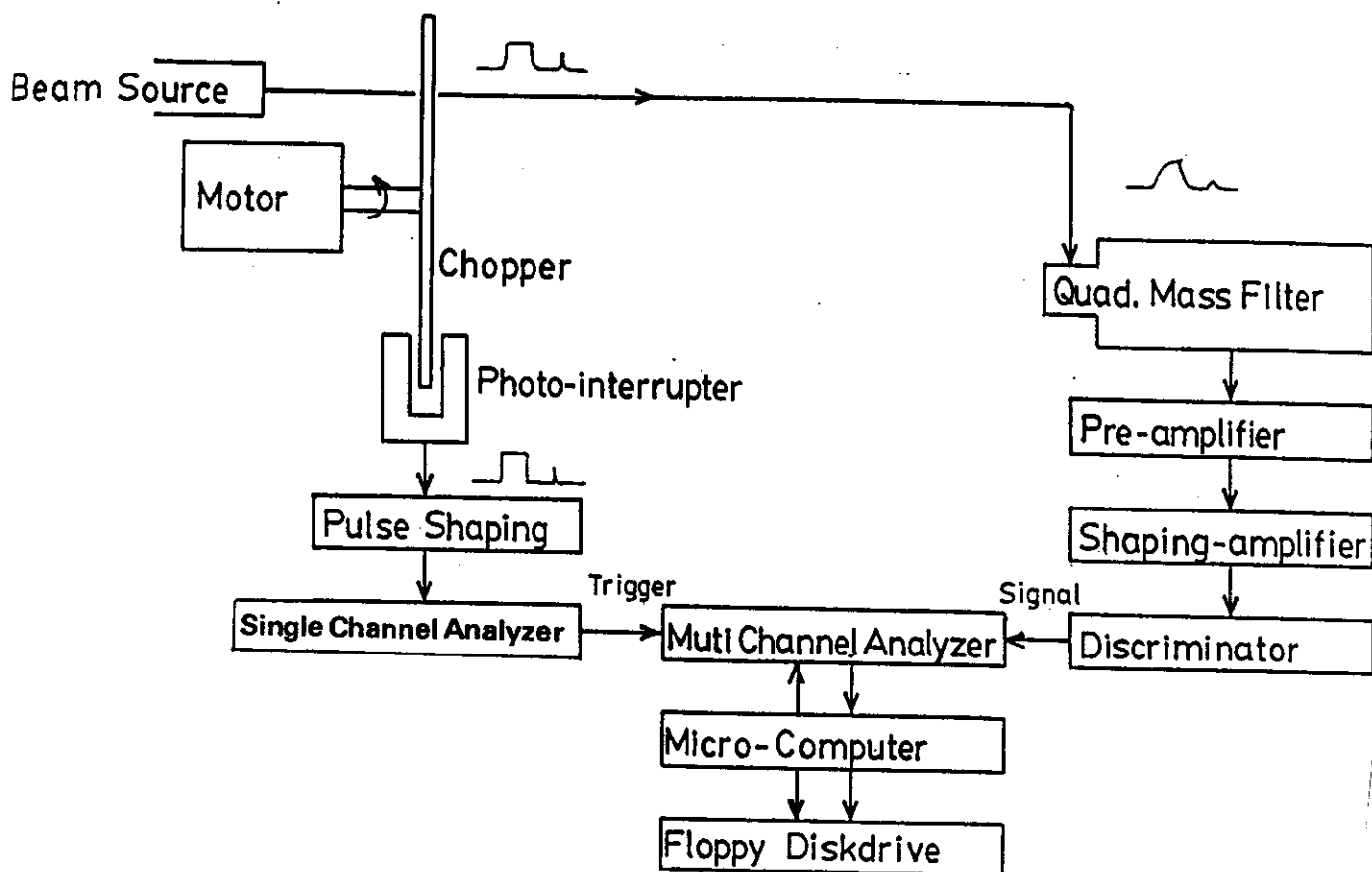


図2.13 シグナルため込みのブロックダイアグラム

$$t_{\text{mass}} = \frac{d}{\sqrt{\frac{2E}{m}}} \quad (2.45)$$

と表され、He は 9.3  $\mu\text{s}$ 、Xe は 53  $\mu\text{s}$  と見積もられる。あらかじめ  $t_{\text{toa}}$  から  $t_{\text{mass}}$  を引いておき、 $t = t_{\text{toa}} - t_{\text{mass}}$  とすれば  $t = t_{\text{gate}} + t_{\text{tof}}$  である (式 (2.44) より)。チョッパーが開き始めた後にチョッパーを通過する原子の分布は、チョッパーの開口面積に比例し、 $g(t_{\text{gate}})$  で表される。レーザー測定結果から求まる。上記の定義や簡単な計算から、原子の到達時間分布  $I(t_{\text{toa}})$  と求めたい原子の飛行時間分布  $F(t_{\text{tof}})$  の関係が以下のようになることがわかる。

$$I(t) = \int_{-\infty}^{\infty} g(t_{\text{gate}}) F(t - t_{\text{gate}}) dt_{\text{gate}} \quad (2.46)$$

従って、測定された  $g(t_{\text{gate}})$  と  $I(t)$  から  $F(t - t_{\text{gate}})$  を求めることが解析の目的となる。

ここで上式の解析をする。( ) 式の  $I(t)$  は  $g(t_{\text{gate}})$  と  $F(t - t_{\text{gate}})$  の畳み込みになっている。畳み込みを解くにはフーリエ変換を利用できる。

$$f(t) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (2.47)$$

$$f(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{i\omega t} dt \quad (2.48)$$

これらの式が成り立つとき  $f(\omega)$  を  $f(t)$  のフーリエ変換という。

$$f_1(t) * f_2(t) = \int_{-\infty}^{\infty} f_1(\tau) f_2(t - \tau) d\tau \quad (2.49)$$

上の畳み込み (接合積) について

$f_1(t) * f_2(t)$  のフーリエ変換は  
 となることがわかっている。  $\sqrt{2\pi} f_1(\omega) f_2(\omega)$

そこで  $I(t) = \int_{-\infty}^{\infty} g(t_{\text{gate}}) F(t - t_{\text{gate}}) dt_{\text{gate}}$  の場合は、

$I(t)$  のフーリエ変換を  $I(\omega)$

$g(t)$  のフーリエ変換を  $g(\omega)$  とおくと

$F(t)$  のフーリエ変換を  $F(\omega)$

$$I(\omega) = \sqrt{2\pi} g(\omega) F(\omega) \quad \text{となる}$$

従って、解析の手順は以下のようなになる。

- ① 測定結果である  $I(t)$  をフーリエ変換して  $I(\omega)$  を求める。

- ② 測定結果である  $g(t)$  をフーリエ変換して  $g(\omega)$  を求める。
- ③  $I(\omega)$  を  $g(\omega)$  で割って  $F(\omega)$  を求める。
- ④  $F(\omega)$  を逆フーリエ変換して  $F(t)$  を求める、  
という手順が必要になってくる。

## 2.5.4 結果

Time-of-Arrival の Xe 原子について、測定結果である  $I_{Xe}(t)$  を求め、さらに解析を進め  $F_{Xe}(t)$  を得て、フィッティングした Xe 原子の速度分布  $F_{Xe}(t)$  の結果を表 2.4 に示した。

また、実際に実験で用いた Ne、Ar についての速度分布を図 2.15 に示した。

表 2.4 シードビームの Xe 運動エネルギー  
と Xe ビームフラックス

Xe 原子の	Xe 運動エネルギー	Xe ビームフラックス
1%	1.23	$3.9 \times 10^{13}$
2%	1.07	$7.7 \times 10^{13}$
4%	0.93	$1.5 \times 10^{14}$
6%	0.88	$2.3 \times 10^{14}$
10%	0.59	$3.9 \times 10^{14}$

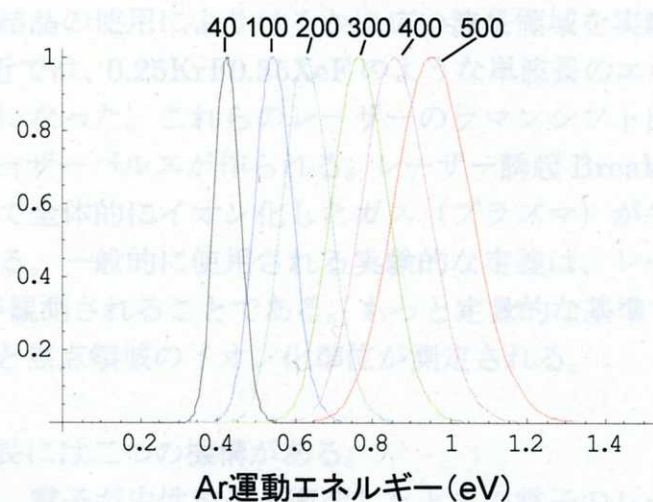


図 2.15 Ne、Ar についての運動エネルギー分布



## 2.6 レーザー推進技術

### 2.6.1 レーザー推進技術の原理[33]

#### 2.6.1.1 導入

ルビーレーザーの発展のすぐ後に、レーザービームをフォーカスすることによって空気を Breakdown することができることを見出された[34-36]。二つの電極の間の放電スパークのように明るい点が焦点に見られた。そのとき以来、多くの実験が気体、固体、液体に対して行われた。それらの実験の目的は Breakdown を引き起こすメカニズムを決定することであり、スパークの点火に必要なパワーの閾値を計ることであり、Breakdown 閾値に対する波長、焦点での大きさ、圧力、パルス長、物質のようなパラメーターの影響を調べることであった。多くのレビューは以下の通りである。[37-40]。実験は最初、利用できる高出力のレーザーの波長 (10.6 $\mu$ mCO<sub>2</sub>、3.8DF、2.7HF、1.06Nd、0.69Rugy) で行われた。色素レーザーおよびエキシマレーザーシステムの発展と二次、三次、四次の非線形結晶の使用によりはるかに広い波長領域を実験で使えるようになった。最近では、0.25KrF0.35XeF のような単波長のエキシマレーザーが使えるようになった。これらのレーザーのラマンシフト出力により中可視領域の高出力レーザーパルスが作られる。レーザー誘起 Breakdown は、パルスの終わりの時点で全体的にイオン化したガス（プラズマ）が生成されることによって定義される。一般的に使用される実験的な定義は、レーザー焦点領域で glow や flash が観測されることである。もっと定量的な基準では、レーザービームの元帥距離と焦点領域のイオン化準位が測定される。

電子の生成と成長には二つの機構がある。

一つ目の機構は、電子が中性粒子と衝突したときの電子のレーザー吸収を含む機構である。もし電子が十分なエネルギーを得れば電子は気体もしくは固体を



という反応を通して衝突イオン化することができる。反応(2.50)はなだれ Breakdown、つまり電子密度が時間とともに指数関数的に増加する現象を導く。この状態は、固体、液体、気体中の絶縁破壊とよく似ている。二つの必要な条件は、

- (1) 焦点領域に initial electron が存在すること。

(2) 電子が気体のイオン化エネルギー（固体のバンドギャップ）よりも大きなエネルギーを得ることができること。

である。

二つ目の機構は、多光子イオン化 (MPI) である。イオン化（もしくは荷電子帯から伝導帯への電子の放出）するために原子や分子が十分な数の光子を同時に吸収する。MPI は



の様な反応で記述される。もし  $\epsilon_I$  をイオン化ポテンシャル（バンドギャップ）とするなら、フォトン数は  $(\epsilon_I / h\nu + 1)$  の整数部分を越えなければならない。強度  $I$  のレーザー中でのイオン化速度は  $I^m$  に比例し、一定の  $I$  で電子密度は時間とともに増加する。多光子イオン化は短波長の場合 ( $\lambda < 1\mu\text{m}$ ) のみに重要である。ほとんどの気体のイオン化ポテンシャルは  $10\text{eV}$  よりも大きい。 $\text{CO}_2$  レーザー ( $h\nu = 0.1\text{eV}$ ) の場合はイオン化するのに  $100$  フォトン以上を同時に吸収しなければならないとほとんど不可能である。

なだれと多光子イオン化のどちらも通常  $10^8 \text{ W/cm}^2$  の高いレーザー強度を必要とする。しかし、固体の Breakdown は  $10^6 \text{ W/cm}^2$  程度で観測されている。もし固体がレーザー放射に対して透明であるならば、非常に低い Breakdown 放射は、低い場中での物質の屈折率を用いたときの光学法則から期待するよりも狭く絞られる self-focusing と呼ばれる非線形現象によって、レーザーパワー閾値よりも大きなパワーになる、ことによるであろう。もし固体がレーザーを吸収するか、微小な吸収サイトがある場合は、thermal runaway と呼ぶ、低閾値を説明する第三の機構が考えられる。固体もしくは不純物サイトでの固体による放射の吸収は、固体の蒸発、そしてさらに周囲の空気への衝撃波を導く。蒸気、もしくは衝撃波の後ろ側での電子による放射の吸収は蒸気もしくは衝撃波中の空気を加熱する。個の現象は、より多くの電子を熱的に作り出し、その結果、より高い吸収速度が導かれる。thermal runaway は、興味のあるパルス時間にわたって気体を加熱するのに十分な電子が最初に、蒸気もしくは衝撃波中の空気の中に含まれているときに起こると考えられる。つぎにこれらの機構について議論する。

#### 2.6.1.2 initial electron の生成

雪崩が起こる元になる initial electron は、もし波長が短くてレーザー強度が高ければ気体や固体の多光子イオン化によってたやすく作ることができる。 $\lambda < 1\mu\text{m}$  のレーザーで、 $p = 1 \text{ atm}$  での窒素の Breakdown を考えてみる。なだれ Breakdown の閾値は  $30\text{nsec}$  のパルス長の場合  $2 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$  である。窒素の多光子イオン化は  $1 \sim 2$  個のフォトンの吸収を必要とし、incoherent ビームについての MPI 断面積は、 $\sigma_{12} = 4 \times 10^{-142} (\text{W/cm}^2)^{-12} \text{sec}^{-1}$  ある。での MPI による  $10\text{nsec}$

の間の生成電子密度は  $2 \times 10^{15} \text{ n}$  である。(n は窒素分子の密度) 1atm で  $n = 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  なので、もし有効焦点体積が  $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^3$  を超えれば MPI によって 1 個の電子が生成されるはずである。有機物の蒸気のような低イオン化ポテンシャルの不純物があれば MPI によって十分 initial electron が生成されることが期待される。

しかし、長波長の場合は initial electron の問題はもっと深刻になる。なだれ Breakdown の閾値ははるかに低くなり ( $\lambda^2$  に比例する)、MPI は電子を供給できない。10.6 $\mu\text{m}$  で空気中に導入した実験により Breakdown は時々起こることがわかった。Breakdown を引き起こすことができる確率は、放射の範囲にわたって 0 から 100% まで増加する。閾値の定義は、それより大きければ半分以上の確率で Breakdown が起こる強度である。焦点体積中のエアロゾルによって Breakdown が引き起こされていることがわかった。通常の条件下では、0.1 $\mu\text{m}$  以上の粒子が、 $10^4 \text{ particles/cm}^3$  である。これらの粒子は、レーザー放射下で加熱され熱放射により電子を作り出すことができる。この散発的な Breakdown の振る舞いを減らすために部分的に前イオン化した気体を使った実験が行われた。Breakdown が気体を通過した後  $\Delta t$  時間後にレーザーパルス照射した。 $\text{N}^{2+}$  についての 2 体解離再結合速度を  $10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$  と仮定すると、電子密度の減衰はたやすく計算できる。

$$\frac{dn_e}{dt} = -10^{-7} n_e^2$$

もしくは、

$$n_e = 10^7 \frac{n_{e0} - n_e}{n_{e0} \Delta t} = \frac{10^7}{\Delta t} \quad (2.52)$$

ここで、 $n_{e0}$  は最初の電子密度である。最後のステップで、 $n_e \ll n_{e0}$  と仮定した。式(2.52)よりもし  $\Delta t < 10^{-3} \text{ sec}$  であれば  $n_e$  は  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$  よりも大きくなり焦点体積中に十分な量の initial electron を提供できることを示している。

10.6 $\mu\text{m}$  で行われた Yablomovich による実験[41,42]は、Breakdown 閾値に対する initial electron の影響を示した。焦点体積中の不純物や粒子が一つ減るとき閾値が何倍にも増加することを示した。0.1 $\mu\text{m}$  以上のすべての粒子を取り除くことによって 10.6 $\mu\text{m}$  での Breakdown 閾値は  $10^{12} \text{ W/cm}^2$  に増加した。そして非常に純粋な窒素ガスを用いることによって閾値は 10 倍に増加した。

しかし、非常に高いレーザー強度であれば、トンネル効果によって電子を最外殻軌道から引き出すことができるであろう。レーザー場中でのトンネリングによる光イオン化の半古典的扱いは Keldysh[43]によって発展させられた。以下で、その効果を荒く評価するために非常に単純な扱いを行う。

束縛状態の減衰速度は、

$$\nu = \nu_B \times T (\text{sec}^{-1}) \quad (2.53)$$

によって表される。ここでは井戸中の束縛電子の束縛振動数、はバリアーの透過係数である。束縛振動数は、次の式を通して作用積分  $J$  に関係付けられる。

$$\nu_B = \left( \frac{dJ}{d\varepsilon} \right)^{-1} = \left[ \frac{d}{d\varepsilon} 2 \int_{-a}^{+a} \sqrt{2m_e(\varepsilon - eEx)} dx \right]^{-1} \quad (2.54)$$

ここで  $m_e$  は電子質量、 $e$  は電子の電荷である。WKB 近似での透過因子は

$$T = \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \int_a^{\chi_T} [2m_e(\varepsilon - eE)]^{\frac{1}{2}} dx \right\} \quad (2.55)$$

である。上限  $\chi_T$  は電子のエネルギーがプラスになる位置 ( $\chi_T = \varepsilon/eE$ ) である。積分を行い、パラメーター ( $eEa/\varepsilon$ ) の 1 次だけを残すと

$$\nu_B = \left( \frac{\varepsilon}{8a^2 m_e} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.56)$$

と

$$T = \exp \left\{ -\frac{4}{3\hbar} \frac{(2m_e)^{\frac{1}{2}} \varepsilon^{\frac{3}{2}}}{e E} \right\} \quad (2.57)$$

が得られる。

(2.56)、(2.57) は静的な場で正しい。静的な場の使用が正しいかどうかは、 $\nu_B \gg \omega/2\pi$ 、つまり場が反転する前に電子が何回も跳ね返ることである。たとえば、 $\varepsilon = 1\text{eV}$ 、 $a = 2\text{\AA}$  の場合、 $\nu_B = 7 \times 10^{14} \text{sec}^{-1}$  である。一方、 $\text{CO}_2$  レーザーの場合  $\omega/2\pi = 2.8 \times 10^{13} \text{sec}^{-1}$  である。しかし、直線偏光の交流場であれば、時間  $T$  の平均を取る必要がある。 $E = E_0 \cos \omega t$  と書くと

$$\langle T \rangle = \frac{\omega}{\pi} \int_{-\frac{\pi}{2\omega}}^{\frac{\pi}{2\omega}} T dt \quad (2.58)$$

となる。今、

$$T \propto \exp\left(-\frac{A}{\omega t}\right) \text{ with } A \gg 1$$

である。急下降の方法を用いると

$$\langle T \rangle = T_{\max} \times \left( \frac{\pi A}{2} \right) - \left[ \left( \frac{\pi A}{2} \right)^{-\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}}$$

となる。そして(1.4)は

$$\nu = \left( \frac{\varepsilon}{8a^2 m} \right)^{\frac{1}{2}} \left[ 3\hbar e \left( \frac{1}{\pi m_e c} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{I^{\frac{1}{2}}}{\varepsilon^{\frac{3}{2}}} \right]^{\frac{1}{2}} \exp \left\{ -\frac{2}{3\hbar e} \left( \frac{m_e c}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}}}{I^{\frac{1}{2}}} \right\} \quad (2.59)$$

となる。ここで、 $I=(cE_0^2/8\pi)$ は cgs 単位系でのレーザー放射である。(2.59)式の2番目のかっちは交流場による補正因子である。

$a=2 \text{ \AA}$  とすると  $\varepsilon$  をイオン化エネルギー  $\varepsilon_I$  とし、 $\varepsilon_I$  を eV で、 $I$  を  $\text{W/cm}^2$  で表すと

$$\nu = 3.8 \times 10^{11} \varepsilon^{\frac{1}{2}} \left( \frac{I}{\varepsilon_I^3} \right)^{\frac{1}{4}} \exp \left\{ -2.4 \times 10^6 \left( \frac{\varepsilon_I^3}{I} \right)^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (2.60)$$

となる。与えられたイオン化速度ではレーザー強度はイオン化ポテンシャルの3乗に比例する、ということがわかった。

図 2.16 に  $I/\varepsilon_I^3$  の関数として  $\nu$  がプロットされている。トンネル効果について興味のある範囲は  $2 \times 10^9$  から  $2 \times 10^{10} \text{ W/(cm}^2 \text{ eV}^3)$  である。不純物がパルス時間  $\tau_p$  の間に 1 個の電子を提供するためには  $\nu V n \tau_p > 1$  でなければならない。ここで  $V$  は焦点体積、 $n$  は不純物の密度である。多くの無機物質の蒸気は  $10 \text{ eV}$  程度のイオン化エネルギーを持っている。1ppm の不純物密度、 $\tau_p = 100 \text{ nsec}$  ( $\text{CO}_2$  gain-switched spike の典型的な幅)、 $\varepsilon_I = 10 \text{ eV}$ 、 $V = 10^{-5} \text{ cm}^3$ 、全気体密度を  $1 \text{ magat}$  ( $2.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ )、そして  $\nu > 4 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$  が必要である、と仮定すると図 1.3 から  $I > 4 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$  となる。この値は、Yablonovich の実験における Breakdown 放射の半分である。純粋な窒素 ( $\varepsilon_I = 10 \text{ eV}$ ) について同じ条件下で  $\nu > 5 \times 10^{-9} \text{ sec}^{-1}$  が必要であるとして計算すると  $I > 8 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$  となり、Yablonovich の実験[42]で得られた値とほぼ同じとなる。

この節の最後に、塵や不純物のない条件下でも宇宙線と自然放射能によるイオン化がおこることを考慮する必要があることを付け加えておく。海水面レベルで大気中のイオンの密度は  $10^2 - 10^3 \text{ cm}^{-3}$  である。電子は一度作り出されても3体衝突で  $\text{O}_2$  について  $\text{O}_2^-$  (束縛エネルギーは  $0.36 \text{ eV}$ ) が形成されてしまうので、自由電子はない。 $2 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$  での  $\text{O}_2^-$  の寿命は  $10^{-7} \text{ sec}$  である。 $10.6 \mu\text{m}$  の場合、空気の長パルス Breakdown 閾値は  $3 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$  であり、短波長ではもっと大きくなるので、 $\nu < 10.6 \mu\text{m}$  で行われる実験ではついた電子は自由であるとして取り扱う必要がある。

### 2.6.1.3 Electron growth in gases

次に発生した電子の密度がどのように変化するかについて述べる。電子密度  $n_e$  の成長は次のような式で表される。

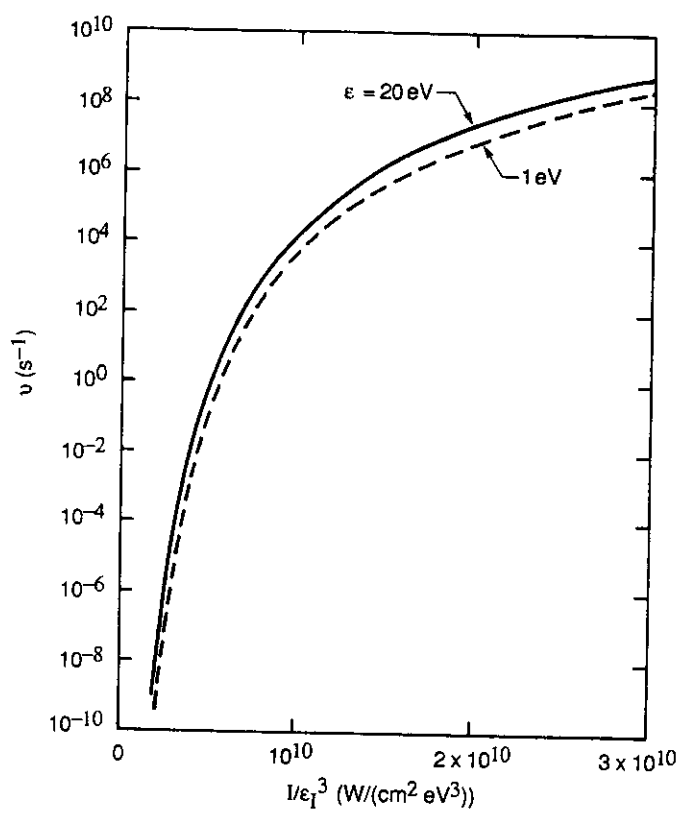


图 2.16 Tunnelling frequency versus  $I/\epsilon_f^3$ .

$$\frac{dn_e}{dt} = \nu_i n_e + W_m I^m n - \nu_a n_e - \nu_R n_e + \nabla(D \nabla n_e) \quad (2.61)$$

ここで、 $W_m$ は多光子イオン化速度係数、 $\nu_i$ 、 $\nu_a$ 、 $\nu_R$ は衝突イオン化、衝突付着、衝突再結合速度である。 $D$ は電子の拡散係数である。

#### 2.6.1.4 多光子イオン化

多光子イオン化速度は  $I^m$  に比例する。ここで  $m$  は気体をイオン化するために同時に吸収しなければならない光子の数である。

$$m = \text{integer part of } \left( \frac{\varepsilon_I}{h\nu} + 1 \right) \quad (2.62)$$

係数  $W_m$  は計算によっても実験によっても求めることができる。Keldysh はパラメーター  $\gamma$  を用いてイオン化速度についての一般的な表式を導いた[43]。ここでは、

$$\gamma = \left( \frac{2\omega X_T}{\nu} \right)^{\frac{1}{2}} = (2\omega\tau)^{\frac{1}{2}} \quad (2.63)$$

で表される。ここで、 $X_T$  は電子がトンネルしないといけない距離であり、 $\tau$  はトンネル時間である。 $\gamma < 1$  のときのトンネル方程式は(2.58)式とほぼ同じである。

$\gamma > 1$  のとき Keldysh は次の多光子イオン化速度を表した。

$$W_m I^m = A \omega \left( \frac{\pi e^2}{m_e c \omega} \right)^m \left( \frac{e}{m} \right)^m I^m \quad (2.64)$$

ここで  $A$  は 1 のオーダーである。電子トンネリングと多光子イオン化の起こる波長領域を図 2.17 に示してある。

MPI についての別の単純な表式は Grey-Morgan によって導かれた[39]。彼は、 $k$  フォトンの吸収によって占有された virtual state についての連立速度方程式を解いた。彼の導いた

$$W_m = \left( \frac{\sigma}{\hbar \omega^2} \right)^m \frac{2\pi\omega}{(m-1)!} \quad (2.65)$$

は  $\sigma = 10 \cdot 10^{16} \text{ cm}^2$  とするとデータとよい一致を示す。

#### (A) 共鳴の効果

中間状態との共鳴は MPI 速度を増加させプロセスを変化させる可能性がある。共鳴の効果は実験的にも計算的にも調べられている。強いレーザー場の下では、エネルギーレベルは広がっており、またシュタルク効果によってシフトしてい

るので、共鳴の位置は放射とともに変化する。もし共鳴レベルのエネルギーが

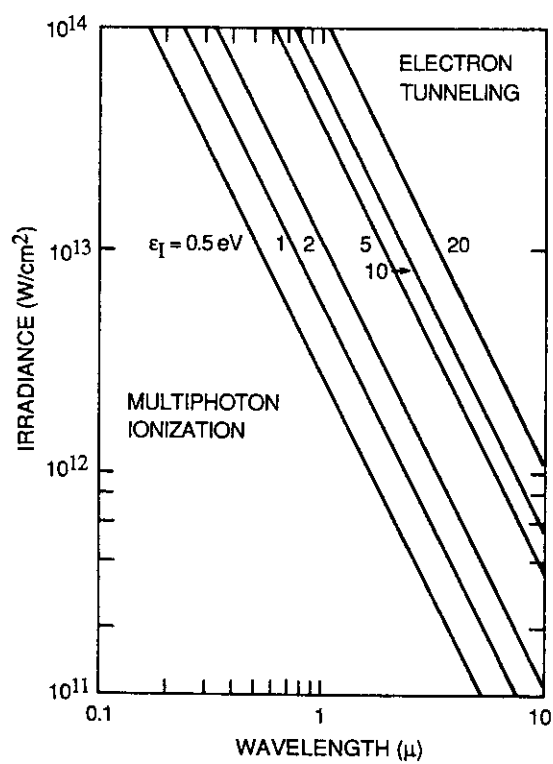


図2.17 Regions for ionization by tunnelling and by MPI.



およそ  $k\hbar\omega$  あり、直線偏光した光であれば角運動量保存則により共鳴状態の量子数  $M$  は基底状態のそれと  $k, k-2, k-4$  などの値だけ異なる。しかし、もし放射が円偏光であれば  $\Delta M=k$  である。このようにある原子の基底  $s$  状態より  $5\hbar\omega (k=5)$  高い励起  $p$  状態は、円偏光でなく直線偏光した光の MPI 断面積に影響を与えうる。偏光の効果をはっきりと示す実験が行われた。

### (B) ビーム干渉性の効果

MPI 速度は  $\langle E^2 \rangle^m$  に比例する。レーザーパルスにおける MPI の効果は  $E^{2m}$  のパルスにわたる積分に関係する。 $\langle E^2 \rangle^m$  は  $\langle E^{2m} \rangle$  とは異なるのでコヒーレンス（干渉性）は重要な役割を果たす。もしビームが完全にコヒーレントであれば  $\langle E^{2m} \rangle = \langle E^2 \rangle^m$  である。このとき平均は多くの波の回数にわたって取ったものである。逆に純粋にインコヒーレントであれば（同じ振動数で相関していない位相を持つ光子からなる）、 $\langle E^{2m} \rangle = m! \langle E^2 \rangle^m$  である。MPI 速度はコヒーレントビームの速度よりも  $m!$  に増加する。

nsec の Q-switched レーザーパルスは普通多くの cavity モードからなる。モードの数が多ければ多いほどビームはインコヒーレントになる。Cavity モードとともに MPI の速度がどのように変化するかを図 2.18 に示してある。一方で psec パルス距離にわたって建設的な干渉をする多くの cavity 縦モードの位相の相関があるので、psec パルスは MPI 効果を考える上ではコヒーレントである。

### (C) MPI 断面積と速度の測定

気体の MPI についての報告は多いが、MPI 速度の定量的な測定はほとんどない。その結果を表 2.5 に示す。コラム 4 の断面積はコヒーレントビームに対応する。測定は低圧で行われた。典型的な実験配置を図 2.19 に示した。生成された電子の数はコレクターによって測定される。再結合が無視でき、すべてのイオンと電子が集められるよう圧力は低く保たれている。もしビームの時間的空間的特徴がわかっているならば、MPI イベントの数から MPI 断面積は簡単に出すことができる。例として、ガウシアン半径方向プロファイルで  $Z$  方向に進む回折制限レーザービームを考える。焦点領域の強度は、

$$I = \frac{2P(t)}{\pi w^2} \exp\left(\frac{-2r^2}{w^2}\right) \quad (2.66)$$

である。ここで

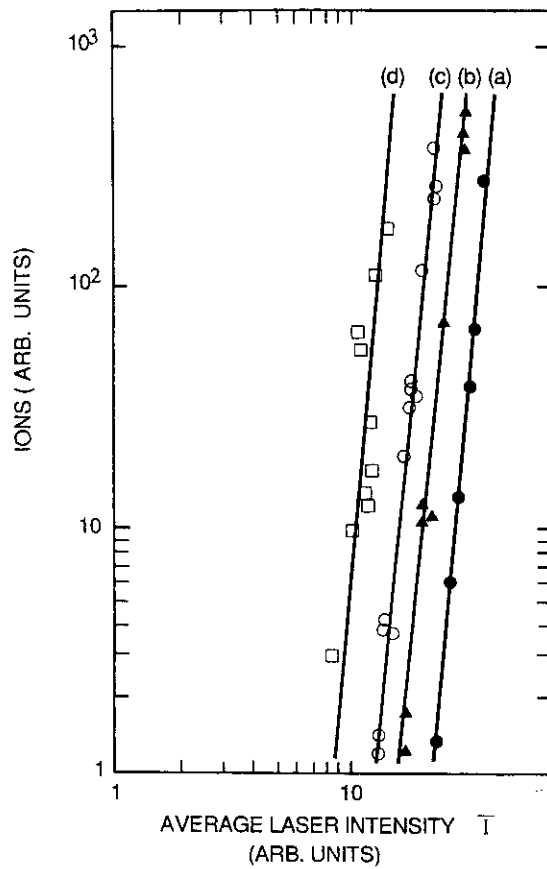


Fig 2.18 Log-Log plot of the variation of the number of ions  $N_i$  as a function of the average laser irradiance  $\bar{I}$  (arbitrary units), when the laser operates in (a) one mode; (b) two modes with visibility  $v = 0.6$ ; (c) seven modes; and (d) seven modes when these modes are locked, from LeCompte et al. (1974).

表25  $m$ -Photon Ionization Cross Sections  $\sigma_m$

Gas	$m$	$\lambda$ (nm)	$\sigma_m$ [(W/cm <sup>2</sup> ) <sup>-<math>m</math></sup> sec <sup>-1</sup> ]	Pulse length	References
Cs	2	528	$(4.7 \pm 1.3) \times 10^{-13}$	19 nsec	Normand and Morellec (1980)
He* <sup>2</sup> S <sup>1</sup>	2	347	$(8.1 \pm 0.6) \times 10^{-13}$	12 nsec	Lompré et al. (1980)
He* <sup>2</sup> S <sup>3</sup>	2	347	$(4.5 \pm 0.4) \times 10^{-13}$	12 nsec	Lompré et al. (1980)
He* <sup>2</sup> S <sup>1</sup>	3	694	$(1.3 \pm 0.7) \times 10^{-24}$	7 nsec	Lompré et al. (1980)
He* <sup>2</sup> S <sup>3</sup>	3	694	$(1.2 \pm 0.7) \times 10^{-25}$	7 nsec	Lompré et al. (1980)
Cs	4	1056	$(5.8 \pm 2.2) \times 10^{-34}$	25 nsec	Normand and Morellec (1980)
Xe	6	532	$2.1 \times 10^{-61}$	50 psec	L'Huillier et al. (1983)
Ne	10	532	$2 \times 10^{-119}$	50 psec	L'Huillier et al. (1983)
He	11	532	$2 \times 10^{-130}$	50 psec	Lompré et al. (1985)
O <sub>2</sub>	6	532	$4 \times 10^{-66}$	40 psec	L'Huillier et al. (1984)
N <sub>2</sub>	7	532	$10^{-78}$	40 psec	L'Huillier et al. (1984)
N <sub>2</sub>	12	1056	$8.7 \times 10^{-151}$	30 nsec	Baravian et al. (1983)

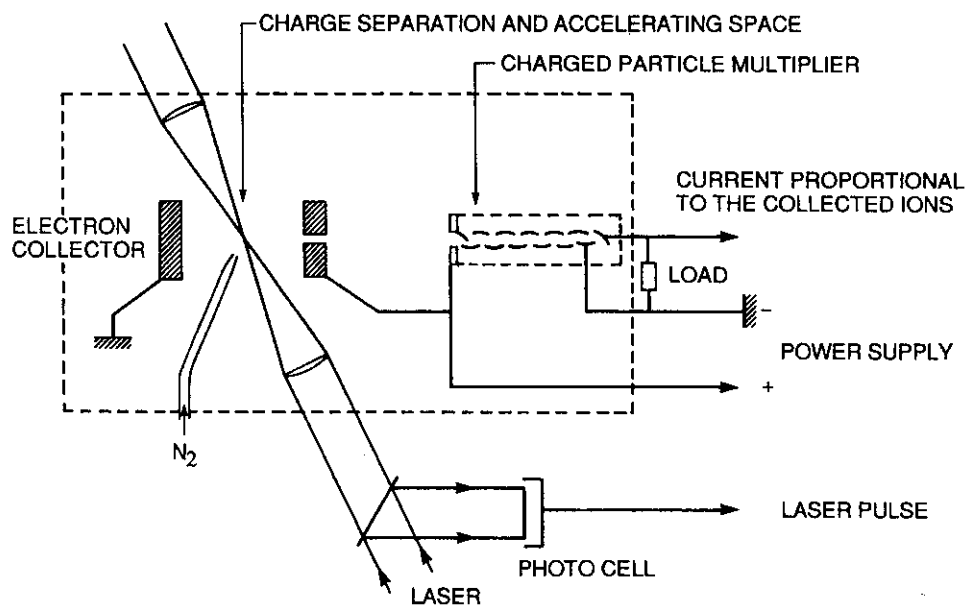


Fig 2.19 Experimental configuration for MPI measurements, from Bavarian et al. (1982).

$$w(Z) = w_F \left[ 1 + \left[ \frac{\lambda(Z_0 - Z)}{\pi w} \right]^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.67)$$

である。 $Z_0$  は焦点の位置、 $w_F$  最小ビーム径、 $P(t)$  はレーザーパワーである。焦点位置での最小ビーム径は、回折制限式  $w_F = (\lambda Z_0 / \pi w_0)$  によって光学系の出射面でのビーム径  $w_0$  と関係している。気体密度  $n$  の焦点体積中において生成された電子の数は

$$N_e = 2\pi m \int_0^\infty r dr \int_{-\infty}^\infty dZ \int_0^t W_m I^m dt$$

$$N_e = \left( \frac{2}{\pi w_F^2} \right)^m V n W_m \int_0^t P^m(t) dt \quad (2.68)$$

、もしくは、焦点位置でのピーク放射 ( $r=0$ ,  $Z=Z_0$ ) によって

$$N_e = n V W_m \int_0^t I_p^m(t) dt \quad (2.69)$$

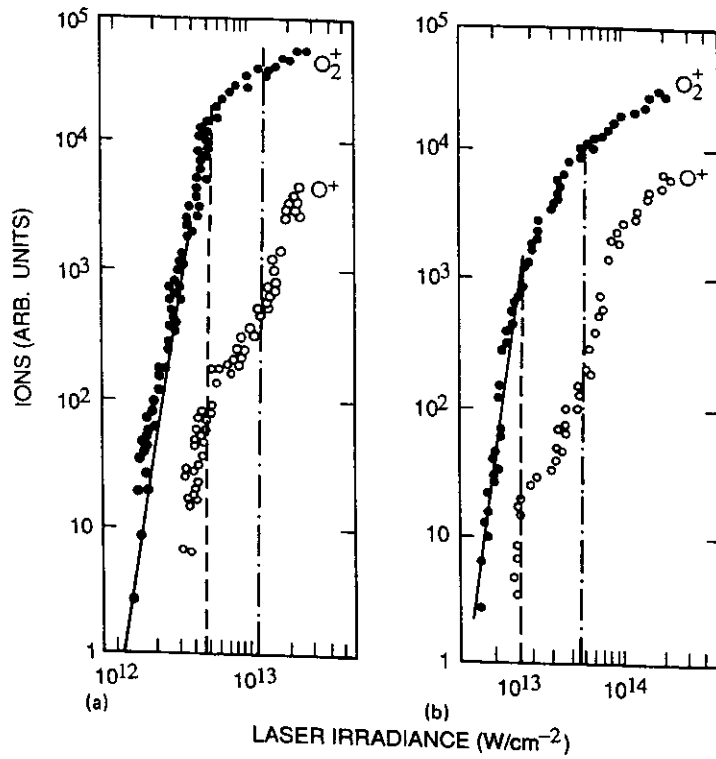
と表される。ここで  $I_p = 2P/(\pi w_F^2)$ 、 $V$  は MPI についての有効焦点体積である。

$$V = \frac{\pi w_F^4}{\lambda} \frac{(2m-5)!!}{2^{m-1} m(m-2)!} \quad (2.70)$$

(1.20)、および(1.21)式は測定された  $N_e$  の値から MPI 速度係数  $W_m$  を求めるために使われる。図 2.20 は、0.53、および 1.06 $\mu\text{m}$  での  $\text{O}_2$  の MPI によって測定されたイオンの数を示している。0.53mm での  $\log(\text{O}_2^+) \text{ vs. } I$  の傾きは、 $m=6$  の反応(1.2)から期待されるとおり 6 である。 $I=5.5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$  で起こる傾きの変化はイオン化の飽和に対応する。パルスの終わりより前に軸上での完全なイオン化が終わってしまう放射に対応する。

### 2.6.1.5 電子なだれ成長

レーザー場中にある電子は電子-中世粒子逆制動放射を介してエネルギーを得る。電子は中性粒子との弾性および非弾性衝突したときに、分子の振動や回転の自由度を励起したり分子と原子の電子状態を励起したりすることを介して、エネルギーを失う。電子のいくつかは、付着により失われる。しかし、イオン化衝突により新たに電子が生成される。もしレーザー放射が十分に高く、すべての電子損失過程にもかかわらず一部の電子がイオン化エネルギーよりも大きなエネルギーを得る。これらの電子は気体の衝突イオン化により新たに電子を生み出し、なだれの成長を促す。時間とともに電子密度の成長は理論的に速度空間における電子分布関数についてのボルツマン方程式を解くことによって解



**Fig 2.20** A log-log plot of the variation of the number of  $O_2^+$  and  $O^+$  ions formed as a function of the laser irradiance at a)  $0.53 \mu m$  and b)  $1.06 \mu m$ . The vertical dashed line indicates the saturation intensity  $I_s$ . A sequential process in  $O^+$  ion production appears at intensities higher than that shown by the vertical dot-dashed line, from L'Huillier et al. (1984).

析される。分布関数  $F$  は、等方的な  $F_0(\varepsilon)$  と非等方的な  $F_1(\varepsilon)$  に分けられる。ここで  $F_1(\varepsilon)$  は、が電場  $E$  と同じ方向を向いており、 $\varepsilon$ 、および  $v$  は電子のエネルギーと速度である。場があまり大きくないときは、 $F_1 < F_0$  であり、 $F$  を展開したときにルジャンドル多項式の最初の 2 項をとればよい。フォトンエネルギー  $h\nu$  が平均の電子エネルギー  $\bar{\varepsilon}$  よりもはるかに小さいときは、吸収は連続過程とみなすことができる。もし非弾性過程と比較して小さな弾性損失を無視するならば、分布関数によって満たされる方程式は、

$$\frac{\partial F_0}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left( \frac{2}{3} \varepsilon^2 Q \frac{\partial F_0}{\partial \varepsilon} \frac{1}{\varepsilon^2} \right) + n \sum_j [G_j(\varepsilon, \varepsilon') F(\varepsilon') d\varepsilon'] \quad (2.71)$$

である。ここで、 $Q$  はレーザー場からエネルギーが吸収される 1 電子あたりの速度であり、 $G_j$  は断面積  $\sigma_j$  を持つ非弾性過程  $j$  によるエネルギー  $\varepsilon$  の電子の得失を表す関数である。

$$G_j(\varepsilon, \varepsilon') = \left( \frac{2}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \left[ \varepsilon'^{\frac{1}{2}} \sigma_j(\varepsilon') \delta(\varepsilon - \varepsilon' + \varepsilon_j) - \varepsilon^{\frac{1}{2}} \sigma_j(\varepsilon) \delta(\varepsilon - \varepsilon') \right] \quad (2.72)$$

(2.72) 式の最初の項は、エネルギー  $\varepsilon_j$  の励起状態が形成されるとき  $\varepsilon > \varepsilon'$  のエネルギーの電子からエネルギー  $\varepsilon$  で作り出された電子に対応する。二番目の項は、励起状態が形成されたときのエネルギー  $\varepsilon$  の電子の損失に対応する。多くの原子の励起とイオン化の断面積は理論的に第一原理から計算される。しかし、分子の場合は、実験に頼らなくてはならない。断面積は、電子群実験から非直接的に導かれる。もしくは、非弾性散乱電子の分布が電子エネルギーの関数として測定できるような低圧で行われる交差分子線実験から求められる。

(2.72) 式の加熱速度  $Q$  は、電場  $E = \text{Re}(E_0 e^{i\omega t})$  の下での電子の運動方程式から計算される。

$$m_e \frac{dV}{dt} = -eE - m_e \nu_m V \quad (2.73)$$

ここで  $\nu_m$  は電子の中性粒子との運動量移動衝突振動数である。(2.73) 式の第二項は衝突による電子の移動を表している。(2.73) は金属中の電気伝導で用いられる Drude 理論の式と同じである。 $V$  について解くと

$$V = \text{Re} \left[ \frac{eE_0 e^{-i\omega t}}{m_e(i\omega - \nu_m)} \right] \quad (2.74)$$

となる。場から得たれたパワーは  $(-eE V)$  の時間平均を取ることによって得られる。

$$Q = \frac{e^2 E_0^2 \nu_m}{2m_e(\omega^2 + \nu_m^2)} = \frac{4\pi}{c} \frac{e^2}{m_e} \left( \frac{\nu_m}{\omega^2 + \nu_m^2} \right) I \quad (2.75)$$

ほとんどの興味のある気体の場合  $10^{15} \text{ cm}^2$  であるが気体の速度論的断面積を用いると  $\nu_m$  は評価することができる。閾値付近の Breakdown 条件下では、平均の電子エネルギーは気体のイオン化エネルギーの  $1/3$  から  $1/4$  であり  $\bar{\varepsilon}$  は 3 から 6eV である。そこで

$$\nu_m \cong \sqrt{\frac{2\bar{\varepsilon}}{m_e}} \sigma_m n \cong 10^8 \times 10^{-15} n = 10^{-7} n = 2 \times 10^{12} p$$

ここで、 $p$  は大気圧である。

$10.6 \mu\text{m}$  およびより短波長 ( $\omega > 2 \times 10^{14} \text{ sec}^{-1}$ ) の場合、気体の圧力が数百気圧を超えなければ、 $\nu_m^2 \ll \omega^2$  である。(2.75)より加熱速度は  $\nu_m/\omega^2$  につまり、 $n\lambda^2$  に比例する。

$h\nu \geq \bar{\varepsilon}$  のとき、連続エネルギー吸収の仮定は正しくないで、レーザーフォトンの吸収は量子力学的に扱わなくてはならない。Zel'dovich[44]らは、離散的エネルギーの吸収を考慮したボルツマン方程式の量子力学的速度論版を導いた。(2.71)式の右辺第一項に替わる量子力学速度論項は次のように書ける。

$$n[K_a(\varepsilon - h\nu)F_0(\varepsilon - h\nu) - K_e(\varepsilon)F_0(\varepsilon) - K_a(\varepsilon)F_0(\varepsilon) + K_e(\varepsilon + h\nu)F_0(\varepsilon + h\nu)] \quad (2.76)$$

ここで  $K_a$ 、 $K_b$  は、単位電子と中性子密度あたりの IB 吸収と刺激放出係数である。 $K_a$ 、 $K_b$  の単位は、 $\text{cm}^5$  である。図 2.21 に 4 つの項を示した。は、温度  $T$  の黒体と熱平衡状態にある温度  $T$  の電子の Maxwell-Boltzmann 分布を考慮することによって、詳細釣り合いに関係づけられる。

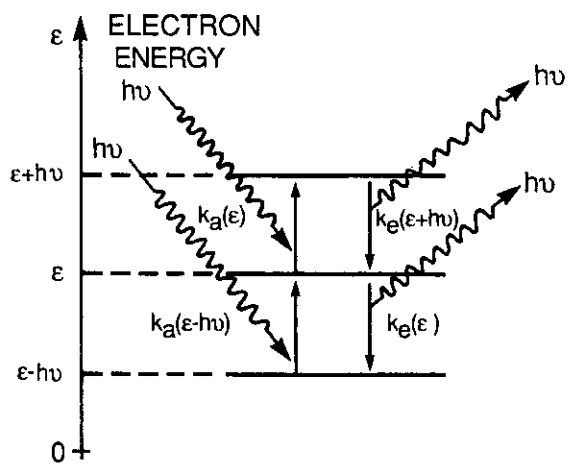
$$K_e(\varepsilon) = K_a(\varepsilon - h\nu) \left( \frac{\varepsilon - h\nu}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.77)$$

であることがわかる。ここで  $\varepsilon > h\nu$  であり、もし  $\varepsilon < h\nu$  のときは  $K_e(\varepsilon) = 0$  となる。もし、 $T$  の電子の Maxwell-Boltzmann 分布 ( $F_B$ ) があれば、分布関数にわたって平均をとった電子および中性粒子一個あたりの全吸収係数は次のようになる。

$$\bar{K} = \int_0^\infty [K_a(\varepsilon) - K_e(\varepsilon)] F_B(\varepsilon) d\varepsilon = \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} \right) \int_0^\infty K_a(\varepsilon) F_B(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.78)$$

Geltman は  $10 > \lambda > 0.5 \mu\text{m}$  の波長範囲についてアルゴンと他の気体の IB 吸収係数  $K_a$  を計算した。彼の量子力学的計算は実験で得られた散乱断面積に合うように調整されたモデル原子ポテンシャルを用いて得られた。しかしその結果は、電子の Maxwell-Boltzmann 分布にわたって平均されていた。他のあまり正確で





2.2/ Absorption and emission channels coupling to energy level  $\epsilon$ .

ない扱いは IB 吸収係数を次の式を介して運動量移動断面積 $\sigma_m$ と関係付けられた。

$$K_a = \frac{4\pi e^2}{3mc\omega^2} \left[ \frac{2(\varepsilon + h\nu)}{m} \right]^{\frac{1}{2}} \left[ \frac{\varepsilon + h\nu}{h\nu} \sigma_m(\varepsilon) + \frac{\varepsilon}{h\nu} \sigma_m(\varepsilon + h\nu) \right] \quad (2.79)$$

$$= 6.0 \times 10^{-15} \lambda^2 (\varepsilon + h\nu)^{\frac{1}{2}} \left[ \frac{\varepsilon + h\nu}{h\nu} \sigma_m(\varepsilon) + \frac{\varepsilon}{h\nu} \sigma_m(\varepsilon + h\nu) \right] \quad (2.80)$$

ここで最後のステップは $\varepsilon$ と $h\nu$ は eV で、 $\lambda$ は $\mu\text{m}$  で、そして $K_a$ は $\text{cm}^{-5}$ で表された。(1.31)式のほかにも似た表式がいくつか発表されているが、Zel'dovich と Raizer[44]、Kas'ynov と Starobin[46]らの表式が比較的実験値に近い。

Boltzmann 方程式の数値的な解は、TEA もしくは電子ビーム支持レーザーにおける気体混合物における励起過程をモデル化するために広く用いられてきた。10.6  $\mu\text{m}$  での空気中でのイオン化速度は、レーザー放射の関数として計算された。図 2.22 はレーザー放射の関数としての 1 気圧の $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{He}$ 、空気でのイオン化速度 $\nu_i$ の計算結果です。閾値近くでは、 $\nu_i$ が 0 に近づくとともにすべてのレーザーパワーが気体の励起に使われる。イオン化にはほとんど用いられない。イオン化速度と自由電子によって吸収されたパワーの比として有効イオン化エネルギー $\varepsilon_{eff}$ を定義できる。

$$\varepsilon_{eff} = \frac{e^2 E^2 \nu_m}{2m_e (\omega^2 + \nu_m^2)} \times \frac{1}{\nu_i} \quad (2.81)$$

図 2.23 に様々なガスについての $\varepsilon_{eff}$ と $I$ のプロットが示されている。

閾値でのから高い flux での $\varepsilon_{eff} \cong 2-5\varepsilon_i$ と減少しているように見える。レーザー

誘起 Breakdown についての多くの未熟な取り扱いにおいて、イオン化速度を計算するときに、非弾性損失を無視したり、(1.33)における $\varepsilon_{eff} = \varepsilon_i$ としたりしている。これらは、長いパルス ( $\tau_p = 10^{-7}$  から  $10^{-5}$  sec) の閾値付近で特に大きな誤りとなる。

量子力学的速度方程式の数値解は 1.06  $\mu\text{m}$  および短波長でのなだれ Breakdown を計算するために用いられてきた。十分大きな放射では、イオン化連続帯の $h\nu$ もしくは $2h\nu$ 以内にある状態は 1 個か 2 個の光子をすって容易にイオン化されるので、電子衝突励起がイオン化に結びつく。光イオン化断面積を  $10^{-18} \text{cm}^2$  としておくと、光イオン化速度 $\nu_i$ は、

$$\nu_i = \sigma \left( \frac{I}{h\nu} \right) = 6 \frac{I (W / \text{cm}^2)}{h \nu e(V)} \text{sec}^{-1} \quad (2.82)$$

となる。このように  $I = 10^{11} \text{W/cm}^2$ 、 $h\nu = 1 \text{eV}$  では、 $\nu = 6 \times 10^{11} \text{sec}^{-1}$  となり、これは励起状態の寿命 ( $\sim 10^{-12} \text{sec}$ ) に対応する。同様に、励起状態から連続状態

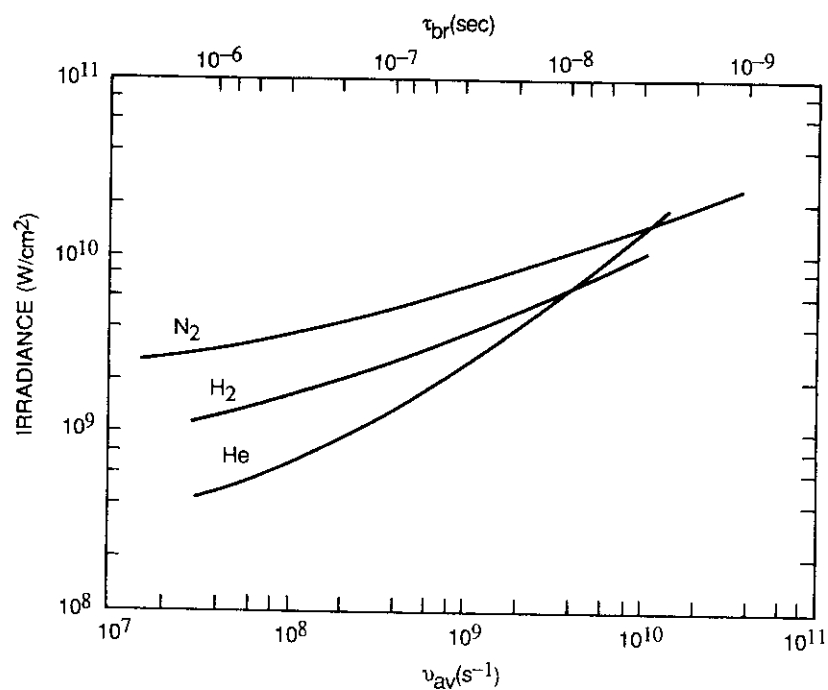


图 2.22 Ionization rates in  $H_2$ ,  $N_2$ , and  $He$  gases:  $p = 1$  atm,  $\lambda = 10.6 \mu m$ . The upper scale is the breakdown time assuming 30 cascades to breakdown, from Weyl (1979).

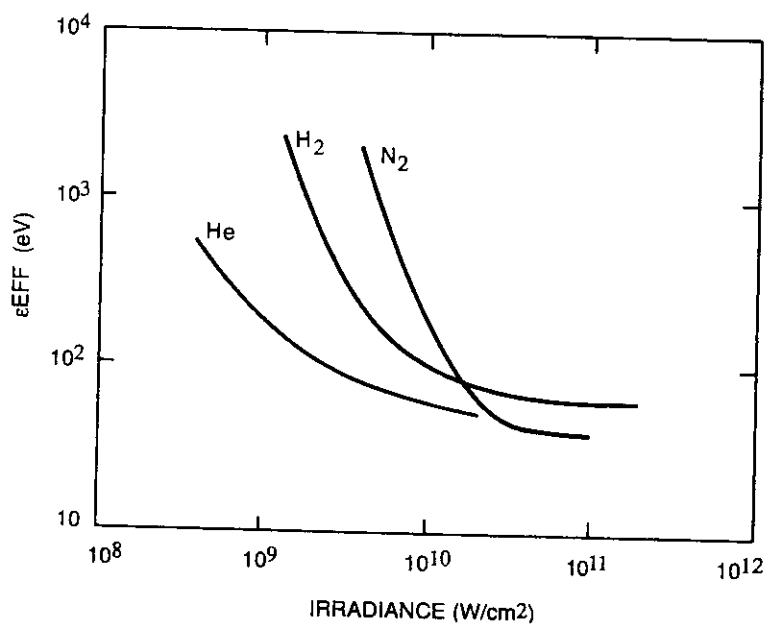


Fig 2.23 Effective ionization energy of electrons in air.

への2光子吸収については、イオン化速度として

$$\nu_2 = \frac{5 \times 10^5 \sigma I^2 (W/cm^2) f_{mj}}{(h\nu)^2 (h\nu - \varepsilon_{jm})^2} \quad (2.83)$$

が求められる。ここでjは励起状態、mはjより上で1個のフォトン吸収してイオン化される状態で遷移(j→m)がほぼ共鳴する。(2.83)式の断面積σは、状態mの光イオン化断面積である。σ=10<sup>-18</sup> cm<sup>2</sup>と、f<sub>mj</sub>=0.1、hν=1 eV、hν-ε<sub>jm</sub>=0.1 eV、I=10<sup>11</sup> W/cm<sup>2</sup>、とおくと、(2.83)式からν<sub>2</sub>=5×10<sup>10</sup> sec<sup>-1</sup>となる。励起状態による光イオン化は、ν<sub>1</sub>τ<sub>p</sub>>>1、ν<sub>2</sub>τ<sub>p</sub>>>1のときに重要である。閾値近くの長いパルスの場合は、ν<sub>1</sub>τ<sub>p</sub>>1という条件を加えなければならない。ここでτ<sub>R</sub>は励起状態jの放射寿命である。

図2.24に波長0.35 μmのレーザーを用いたときの1気圧の窒素のなだれイオン化速度の計算結果が示されている。直接イオン化、衝突イオン化とイオン化端からhνの範囲内の状態(ν<sub>i</sub>+ν<sup>\*\*</sup>)の励起の和、および衝突イオン化とイオン化端から2hνの範囲内の状態(ν<sub>i</sub>+ν<sup>\*</sup>+ν<sup>\*\*</sup>)の励起の和も含まれている。この図から、I=10<sup>12</sup> W/cm<sup>2</sup>のレーザー強度のとき(ν<sub>i</sub>+ν<sup>\*</sup>+ν<sup>\*\*</sup>)はν<sub>i</sub>の100倍以上であることがわかる。

#### 2.6.1.6 Breakdown 閾値の計算

Breakdown 閾値は原理的には、(2.61)式を積分し、パルスの終わりの時間にある程度まで気体のイオン化が進むことを要求すれば計算可能である。しかし、これは、ν<sub>k</sub>、Dを多くの非弾性断面積の知識を要求する Boltzmann 方程式(2.71)をとくことによって求めなければいけないため、非常に大変な作業である。さらに多光子イオン化速度はある波長でのごく少ない気体について測定されているだけである。しかし、Breakdown 閾値の波長、圧力、パルス長に対する依存性は、マスター方程式における様々な項がこれらのパラメーターにどのように依存しているかを見ることによって導かれる。そのようなアプローチは、異なった条件での Breakdown 測定に基づいて、ある与えられた条件での Breakdown 閾値を予測する場合には便利である。

まず時間的に gauss 分布をしているパルス形を考える。

$$I(t) = I_0 \exp(-t^2/\tau_0^2) \quad (2.84)$$

そのようなパルス形は、一つの縦モードで動作しているレーザーの Q-switched パルスに対するよい近似である。パルスの半値幅は

$$\tau_p = 2\tau_0 \sqrt{\ln 2}$$

である。そして平均パルス放射は次の式によってパルス fluence φ<sub>p</sub>と関係してい

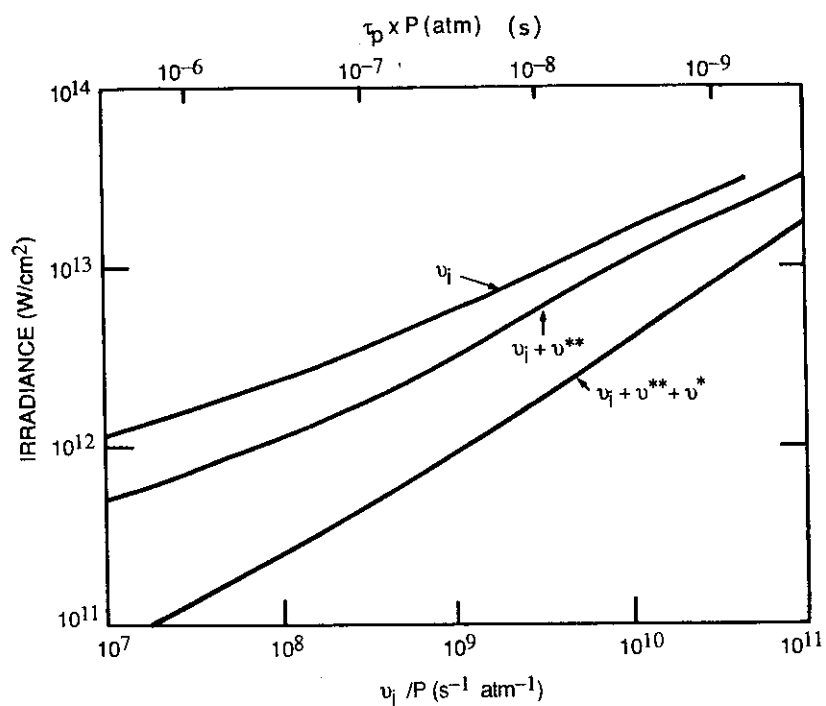


图 2.24 Cascade ionization rates in N<sub>2</sub>. The upper scale gives breakdown time assuming 30 cascades to breakdown, from Weyl and Rosen (1985).

る。

$$\bar{I} = \frac{\phi_p}{\tau_p} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{I(t)dt}{\tau_p} = 1.06 I_0 \quad (2.85)$$

#### (A) MPI 支配 Breakdown

短波長レーザーを用いた場合、もしくは、衝突効果が少ない低圧力 ( $p < 10$  Torr in  $N_2$ ) の場合、Breakdown は、(2.61)式右辺の第二項で表される多光子イオン化が支配的となる。パルスの終わりの時点で単位体積あたり生成される電子の数は、

$$n_e = W_m n \int_{-\infty}^{\infty} I^m(t) dt = w_m n \bar{I}^m \tau_p g(m) \quad (2.86)$$

である。(2.84)式で表されるパルス形の場合は、 $g(m) = [2(\ln 2/\pi)^{1/2}]^m \times [\pi/(4m \ln 2)]^{1/2}$  である。低圧で普通行われる Breakdown が起こっているかどうかを確認方法は glow があるかどうかである。Glow があると確認されるには、焦点体積中に  $N_e = 10^6$  個程度の電子-イオン対ができる必要がある。 $N_e$  はガスの密度に比例するので、観測される閾値  $\bar{I}$  は  $n^{1/m}$  に比例するであろう。

#### (B) 逆制動放射支配 Breakdown

高圧 ( $p \geq 100$  Torr in  $N_2$ ) で長波長 ( $\lambda > 1 \mu m$ ) の場合、Breakdown は通常なだれイオン化と関係する。そして(2.61)式右辺の第一項が支配的となる。(2.61)式の積分は次のようになる。

$$\ln(n_{ef}/n_{ei}) = \int_{-\infty}^{\infty} \nu_{AV}(I) dt \quad (2.87)$$

ここで、 $\nu_{AV}$ は電子密度の減少速度。 $n_{ef}$ は最終、および  $n_{ei}$ は最初の電子密度である。長さ  $\tau_p$  の方形パルスの場合、 $\ln(n_{ef}/n_{ei}) = \nu_{AV}(I) \tau_p$  となる。ガウス型の場合は、 $\nu_{AV}$ に対するパワー則近似を用いて(2.62)式をたやすく積分することができる。

$$\nu_{AV}(I) = \nu_{AV}(\bar{I}) \left( \frac{I}{\bar{I}} \right)^{m'} \quad (2.88)$$

$$\ln(n_{ef}/n_{ei}) = \nu_{AV}(\bar{I}) \tau_p g(m')$$

のようになる。ここで  $g(m')$ はパルス短縮因子である。

拡散損失が無視できる場合は、 $m'$ は、Boltzmann もしくは量子力学的速度方程式から求められる。図 2.24 では、 $\lambda = 0.35 \mu m$  の窒素の場合、 $m'$ は  $\ln[ (\nu_i + \nu^* + \nu^{**}) ]$  と  $I$  のプロットの傾きである。多くの研究では、Breakdown が起

こるために  $\ln(n_{ef}/n_{ei})=40$  という条件が用いられている。この場合、 $n_{ef}=1 \text{ cm}^{-3}$  で始めてパルスの終わりには電子密度は  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  になることに対応する。そこで(2.88)式は

$$\nu_{AV}(I_0) \left( \frac{\bar{I}}{I_0} \right)^{m'} \tau_p g(m') \cong 40 \quad (2.89)$$

となる。ここで、 $I_0$ は参照放射である。この式から **Breakdown** の圧力、パルス長との関係は、

$$\bar{I} \propto (p \times \tau_p)^{-1/m'} \quad (2.90)$$

となることがわかる。

拡散損失が無視できない場合は、

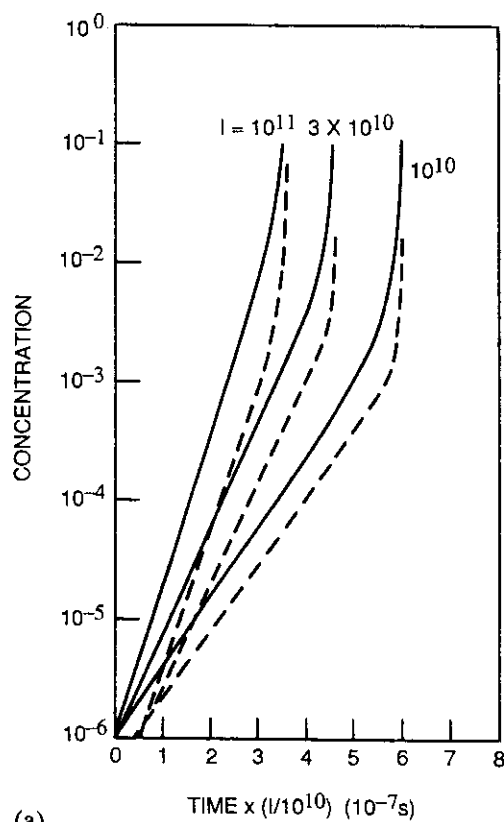
$$\bar{I} \propto p^{-2/m'} \quad (2.91)$$

図 2.25(a)において **ne** の遅い時間における成長と **Ar** の遅い時間の **Breakdown** 段階における **Ar** の第一励起状態を示した。この図を導いた解析は、 $\nu_{ee} \gg \nu^*$  と仮定し、Maxwell 分布が電子について保存され部分的にイオン化された気体の二温度（電子温度とイオン温度）モデルが正しいとすることによって単純化されたものである。図 2.25 (b)は様々な吸収過程による吸収係数を表したものである。最も重要な **Breakdown** 直前のレーザー吸収過程は、3 体再結合によって形成された励起状態のイオン化と 11.6eV の **Ar4s** 状態からの電子衝突励起によって形成される高い励起状態の光イオン化であると考えられる。図 2.26 は分布関数に対する電子—電子衝突の効果である。非弾性過程のエネルギー閾値を反映する分布関数の特徴は電子—電子衝突が考慮されたときにならされてしまうと考えられる。

### (C)波長スケーリング

**Breakdown** 閾値の波長スケーリングはどのように電子—中性粒子逆制動放射吸収速度が $\omega$ とともに変化するのかがわかれば導ける。 $h\nu \ll \bar{\varepsilon}$  のとき、(2.75)を用いることができ、 $F=[(\omega^2+\nu_m^2)/\nu_m]$  というスケーリングができる。定常なだれ成長下では、(2.71)式において  $\frac{\partial F_0}{\partial t} = \nu_i F_0$  と書ける。 $h\nu < \bar{\varepsilon}$  のとき、 $Q$  について(2.75)式を用いることができ、(2.71)式から次のようなスケーリングを用いることができる。





(a)

图 2.25

Late time breakdown stage in Argon,  $I = 10^{10} \text{ W/cm}^2$ ,  $p = 1 \text{ atm}$ .  
 (a) Growth of electron concentration (—) and first excited 4S state (---). (b) Absorption mechanisms. 1 photoionization of argon dimer; 2 electron neutral IB; 3 photoionization of excited states formed by three-body recombination; 4 two-photon ionization of  $\text{Ar}^*$  (4S) states; 5 single photon photo-ionization of argon highly excited states formed by electron- $\text{Ar}^*$  collisions; and 6 electron ion IB, from Weyl and Rosen (1985).

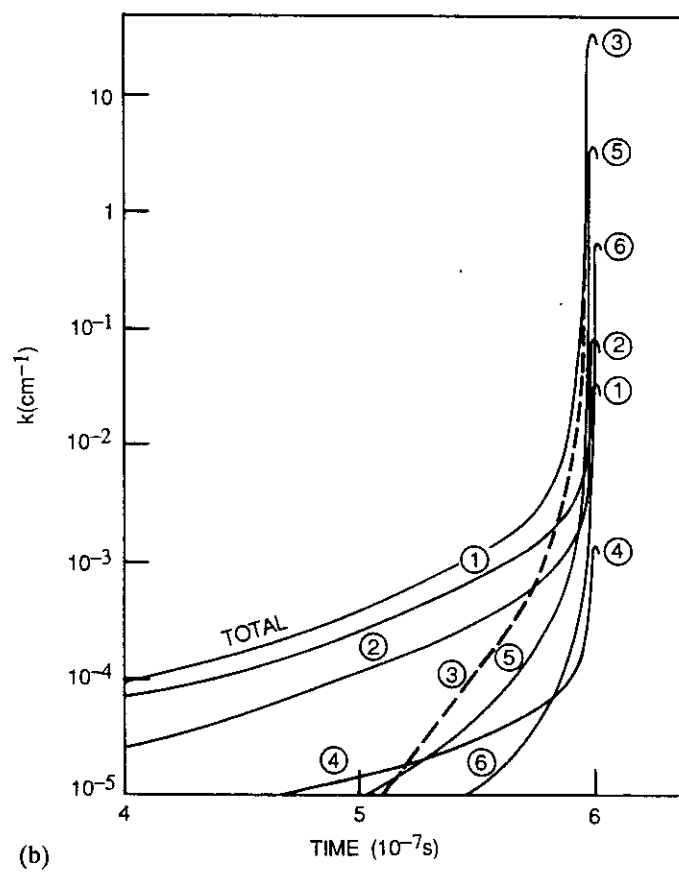
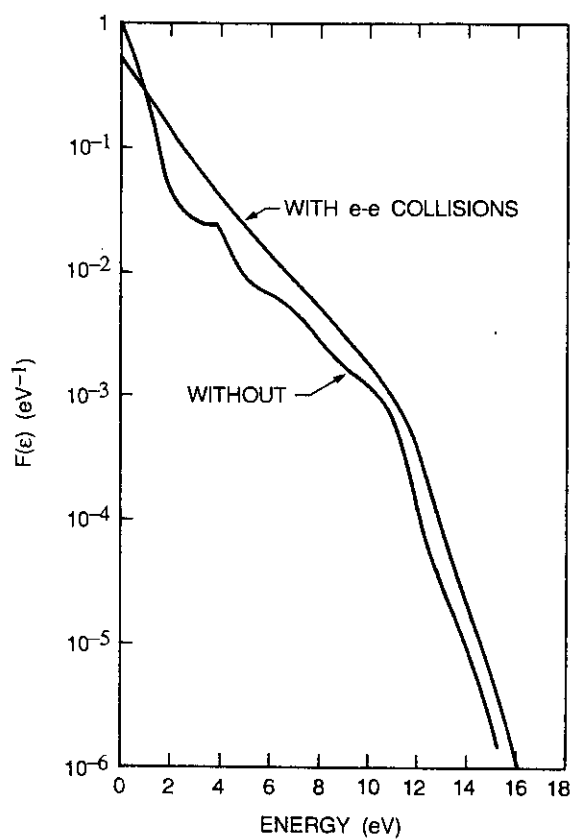


图 2.25 (续)



2.26 Effect of electron-electron collisions on the distribution function of electrons.

$$\frac{\nu_i}{p} = \phi_1 \left( \frac{Q}{p} \right) = \phi_1 \left( \frac{4\pi}{c} \frac{e_2}{m_e} \frac{I \nu_m}{p(\omega^2 + \nu_m^2)} \right) \quad (2.92)$$

ここで、 $\phi_1$  は考慮されている気体に依存する関数である。 $\nu_m \propto p$  であるので、それぞれの気体は  $\nu_i/p$  と  $I/[p^2(1+\omega^2/\nu_m^2)]$  をプロットしたとき **universal curve** となると期待できる。図 2.27 は、10.6  $\mu\text{m}$  のより長い波長についての He と N<sub>2</sub> におけるこのスケーリングの正しさを証明している。

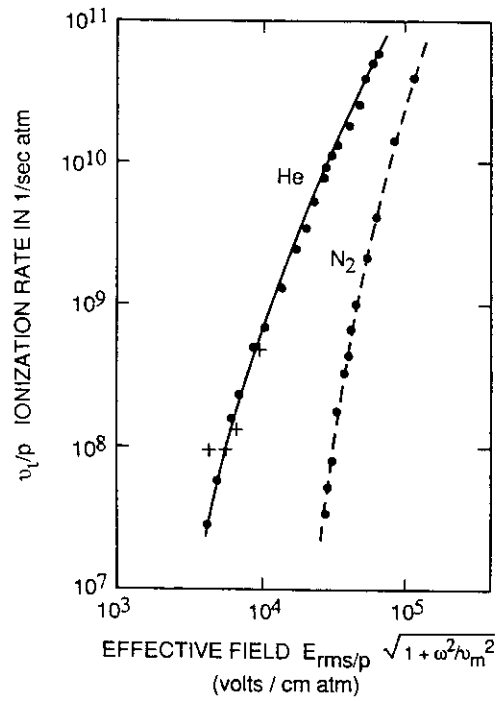
$\omega \gg \nu_m$  のとき、 $I$  は  $\lambda^{-2}$  に比例すると期待される。しかし、 $0.53 < \lambda < 1.06$  の波長領域において希ガスの閾値の極大値が観測された。この結果は、 $\lambda$  が 1  $\mu\text{m}$  以下で短くなるときに励起状態の光イオン化と気体の直接 MPI が大きくなっていくためであると考えられるので驚くことではない。1 <  $p$  < 27 atm での窒素と酸素の Breakdown 閾値が、10.6  $\mu\text{m}$  の結果から求めた波長スケーリング則を用いて見積もった閾値よりも  $\lambda=1.06$   $\mu\text{m}$  ( $\tau_p=10$  nsec) で数倍小さいという結果がある。

#### 2.6.1.7 金属表面上での Breakdown

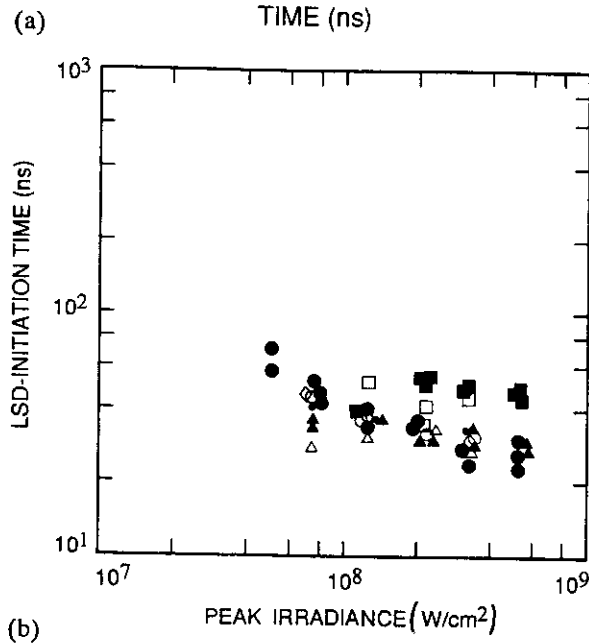
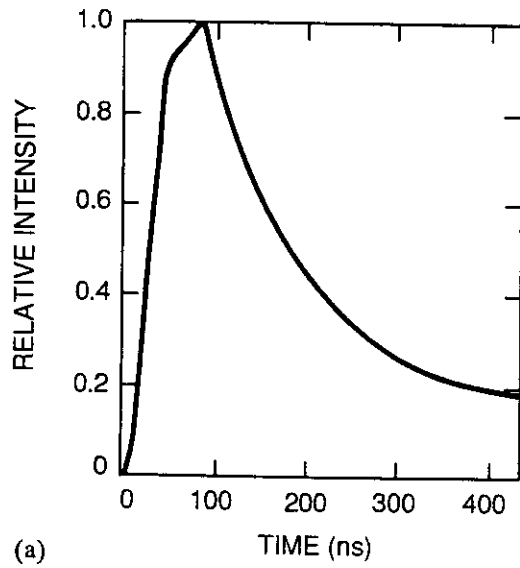
固体や液体の Breakdown の閾値は気体のものと比べて通常かなり小さい。金属表面上でのプラズマ点火は、実験的にも理論的にも数多く研究されてきたが、特に 10.6  $\mu\text{m}$  の波長でアルミニウム表面について行われている。

図 2.28(a) は  $\lambda=10.6$   $\mu\text{m}$  のレーザーパルスの時間的な形状を示したものである。図 2.28(b) は  $\lambda=10.6$   $\mu\text{m}$  レーザーを用いた時の様々な金属でのプラズマ点火データである。閾値は、 $I=3 \times 10^7$  から  $5 \times 10^8$  W/cm<sup>2</sup> の範囲にある。プラズマ形成はいつも表面蒸発の後起こる。金属による吸収は skin depth (表面から数十 Å の深さ以内) で起こる。レーザーパルスが非常に短い場合を除いて、熱拡散距離は skin depth よりもはるかに大きい。アルミニウムの場合を考えると、波長  $\lambda=10.6$   $\mu\text{m}$  での吸収係数  $\alpha$  は  $0.02 < \alpha < 0.04$ 、熱伝導度  $K$  は 2.4 W/cm K、熱拡散係数  $\chi$  は 1 cm<sup>2</sup>/sec、を考慮すると、 $I=10^8$  W/cm<sup>2</sup> で、 $t=5 \times 10^{-8}$  sec のとき、表面温度上昇は約 500 K であると見積もられる。この温度は非常に低く金属が溶けるとは考えられない。しかし、厚さ  $d=0.103$   $\mu\text{m}$  で横幅の程度  $R > 3$   $\mu\text{m}$  の熱絶縁された欠陥の上でプラズマが形成されると報告されている。この場合、表面温度上昇は約 5000 K であると見積もられる。この温度であれば表面が蒸発することが予想される。

蒸発の前もしくは最中に、高密度 ( $n_e=10^{13}-10^{15}$  cm<sup>-3</sup>) の電子が熱放出されることがプラズマ点火の原因であると、しばしば考えられてきた。しかし、そのような高密度の場合のプラズマシース (覆い) は非常に薄く、表面から出た電子はシースに跳ね返され、蒸気を構成する原子と衝突する前に表面に戻って



**Fig 2.27** Ionization rate  $\nu_i/p$  as a function of the effective electric field  $E_{rms}/[p(1 + \omega^2/\nu_m^2)^{1/2}]$  for helium and nitrogen. The solid line and the dots are DC data. The crosses are CO<sub>2</sub> laser breakdown data, from Yablonovich (1973).



2.28 Laser induced breakdown above metals at  $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$  a) Temporal profile of laser pulse b) Time to form a plasma in air using the electrostatic probe method (open symbols) and target voltage method (closed symbols) to measure electron density, ■ W, ● Al, ▲ Pb, ◇ Zn, • Ca, from Walters et al. (1978).

しまう。したがってシース内での電子によるレーザー放射の吸収は起こらないと考えられる。閾値を説明するもっと起こりそうな機構は、蒸気内で熱的に生成された電子による吸収である。アルミニウム表面における欠陥によってプラズマが点火されるとするモデルもある。

#### 2.6.1.8 Post-Breakdown 現象のモデリング

前節までに述べたように、試料表面の上におけるプラズマの点火により高温の試料蒸気が発生する。一般的に吸収は、電子-中性粒子逆制動放射によって始まるが、十分な電子が生成されたとき、主な吸収機構は、電子-イオン逆制動放射へと遷移する。短波長の場合には、励起状態の光イオン化も寄与する。同じ吸収過程は周囲の気体による吸収にも対応する。主な吸収機構の変化は、点火時間としきい放射を制御する弱い吸収過程から急速に高温となる強い吸収プラズマへの変化につながる。表面蒸気プラズマを作るための閾値付近の放射の場合を除いて、蒸気による吸収と温度上昇は非常に急速に起こるので、大気圧以上の圧力下における高温の全イオン化蒸気プラズマが形成された後、高温蒸気の膨張が起こる。

高温蒸気プラズマが周囲の気体と相互作用する方法は図 2.29 に示したように次の 2 つである。

(1) 高圧蒸気の膨張が大気への衝撃波を引き起こす。

(2) 熱伝導、放射移動、衝撃波による加熱によってエネルギーが大気へと移動する。

その後起こるプラズマの変化を決定する上でこれらの過程の相対的な重要性は、放射、蒸気プラズマバブルのサイズ、蒸気組成、大気ガス組成、圧力、レーザー波長である。放射強度が低い場合、伝導が周囲のガスへのプラズマ発展の初期段階を支配する。蒸気プラズマが、空間的にも光学的にも非常に薄いので放射によって十分エネルギーを移動させることはできないのである。蒸気プラズマは図 2.29 に示されたように表面に連続的なプラズマ板を形成する。これは、 $3.8\ \mu\text{m}$  より短波長の場合の典型的な相互作用である。またそれは、 $10.6\ \mu\text{m}$  の波長でアルミニウム表面で観測される小さな不完全部分の蒸気から形成される一連のポケットに制限される。

プラズマを点火する機構が何であるにせよ、蒸気プラズマに接する大気は加熱される。そして、温度が低い場合にはレーザー放射に対して透明であったガスはレーザー放射を吸収し始める。一度臨界的な電子の数が放出されると、加熱ガス層は強くレーザー放射を吸収し、急速にプラズマ条件まで加熱され、蒸気と同様に加熱されていく。大気がレーザーエネルギーのかなりの部分を吸収し始めると、永続的な吸収過程が始まり、周囲の大気へプラズマが進行し、その後続くガス層は同じ吸収過程—最初はプラズマからのエネルギー移動で加熱

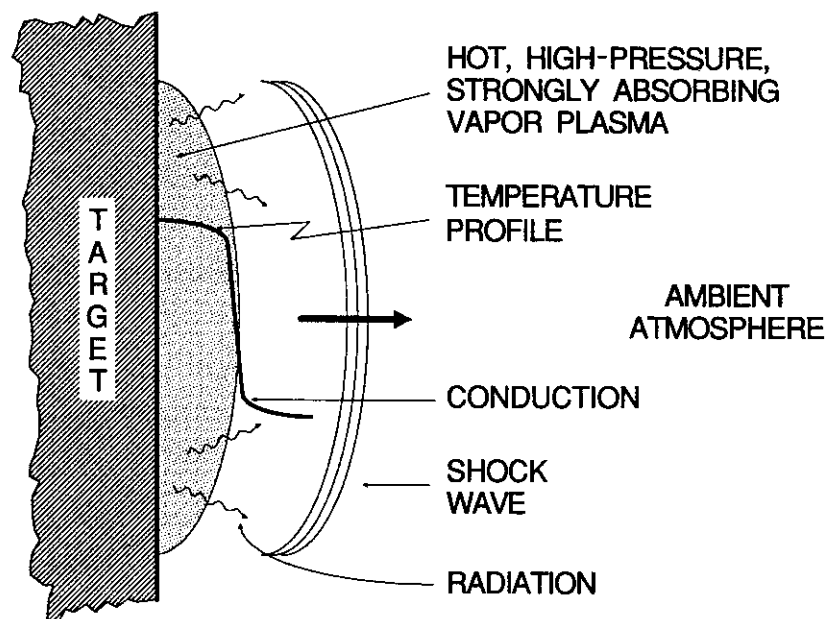


Fig. 2.29 Features of the interaction between the vapor plasma and the ambient gas.



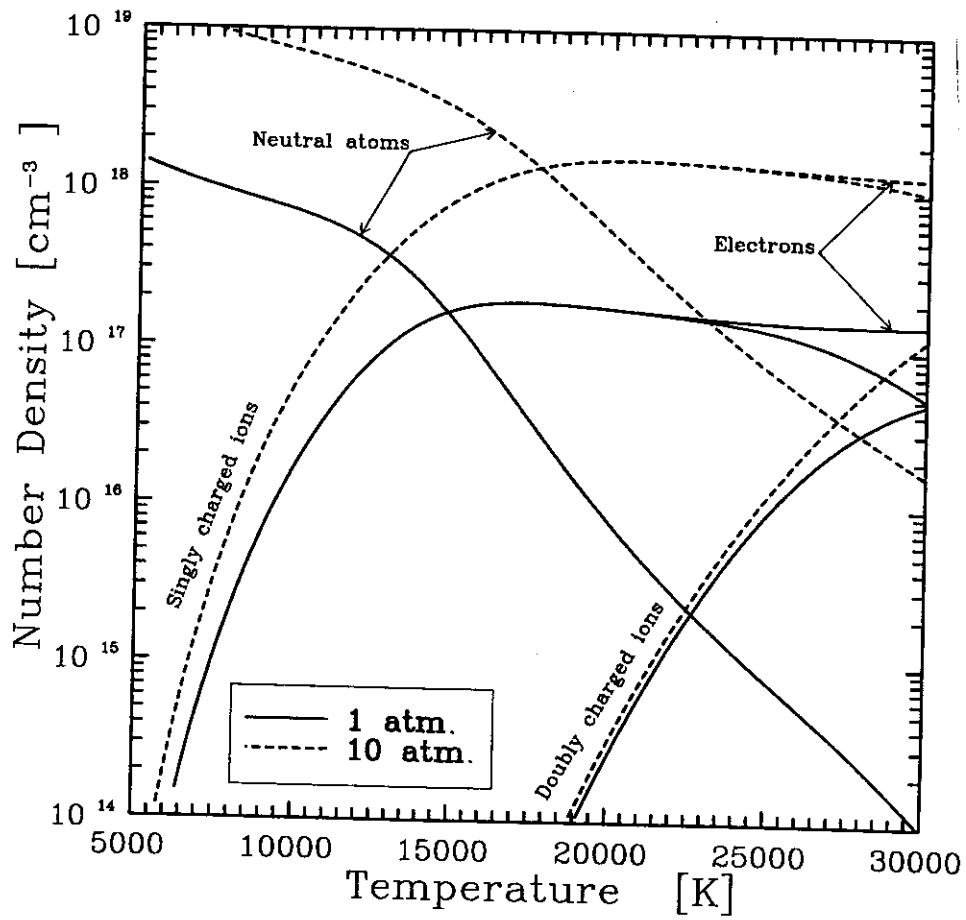
され、ガス中でのレーザー吸収が始まり、さらに強い吸収プラズマを形成するまでレーザー吸収により急速に加熱される一をたどる。おもなエネルギー移動機構はプラズマの発展とともに変化する。プラズマが高い紫外光の中で光学的に厚くなるにつれて伝導から放射へと変化する。プラズマの前に吸収ガス層を形成することによってプラズマは、最初の狭い空間内の蒸気状態から、ガス中の十分発達した吸収しながら進行する波へと変わっていく。進行するプラズマ前部でレーザーエネルギーのほとんどを吸収し、プラズマ内部が直接レーザー放射と相互作用するのを妨げる。放射が終わるかもはや吸収波を支持できない程度まで弱まるまで、吸収波は進行する。

### 2.6.1.9 高温気体のレーザー光吸収特性

蒸気から周囲の気体へのエネルギー移動に加えて吸収波の性質を理解する上での重要な点は、周囲の気体の吸収特性である。周囲の気体はレーザー光に対して透明であるが、イオン化した気体はレーザー光を強く吸収し、高い圧力では、イオン化した気体は 1mm の何分の一かでレーザー光を吸収しうる。この温度に依存した急速なエネルギー生成速度はエネルギー物質の化学反応のエネルギー放出特性を髣髴とさせる。結果的には、レーザーに支持された吸収波は化学的な燃焼波、ばくごう波と多くの点で類似している。レーザー波長に分子吸収帯を持っていない気体の吸収係数は加熱とともに急速に増加する。これらの変化は、自由電子の生成に起因する。衝突に支配された高温気体は、電子数密度は電子と中性主を含む様々なイオン種の間の平衡によって決定される。Saha の方程式は、電子数密度  $n_e$  をイオン化段階が一つだけ異なる二つのイオンの数密度  $n_i$ 、 $n_{i-1}$  に関係付ける。その関係は、

$$\frac{n_e n_i}{n_{i-1}} = \frac{2u_i}{u_0} \left( \frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\Delta I_i}{kT}\right) \quad (2.93)$$

である。ここ  $u_i$ 、 $u_{i-1}$  は二つのイオンの電子分配関数である。 $m_e$ 、 $h$ 、 $k$ 、 $\Delta I_i$  は、それぞれ、電子質量、プランク定数、ボルツマン定数、高密度により減少補正されたイオン種  $i$  のイオン化ポテンシャルである。1 気圧、および 10 気圧の空気の電子とイオンの数密度を 30,000 K までの温度の関数として図 2.30 に示した。イオン化の最初の段階がすでに占有されているこの温度領域では、電子密度の急速な増加は(2.93)式の温度についての指数関数項に起因している。レーザー放射は主に逆制動放射によって吸収される。逆制動放射には、電子-中性粒子、電子-イオン間の二種類の寄与があるが、10,000 K 以下では、電子-中性粒子間が支配的である。電子-中性粒子間逆制動放射が吸収過程をスタートさせるが、空気が約 1%イオン化されると電子-イオン間逆制動放射が支配的となる。1-10 気圧での温度の関数として 10.6  $\mu\text{m}$  での空気の吸収係数を図 2.31 に



2.30 Electron and ion number densities for air at one and ten atmospheres as a function of temperature.

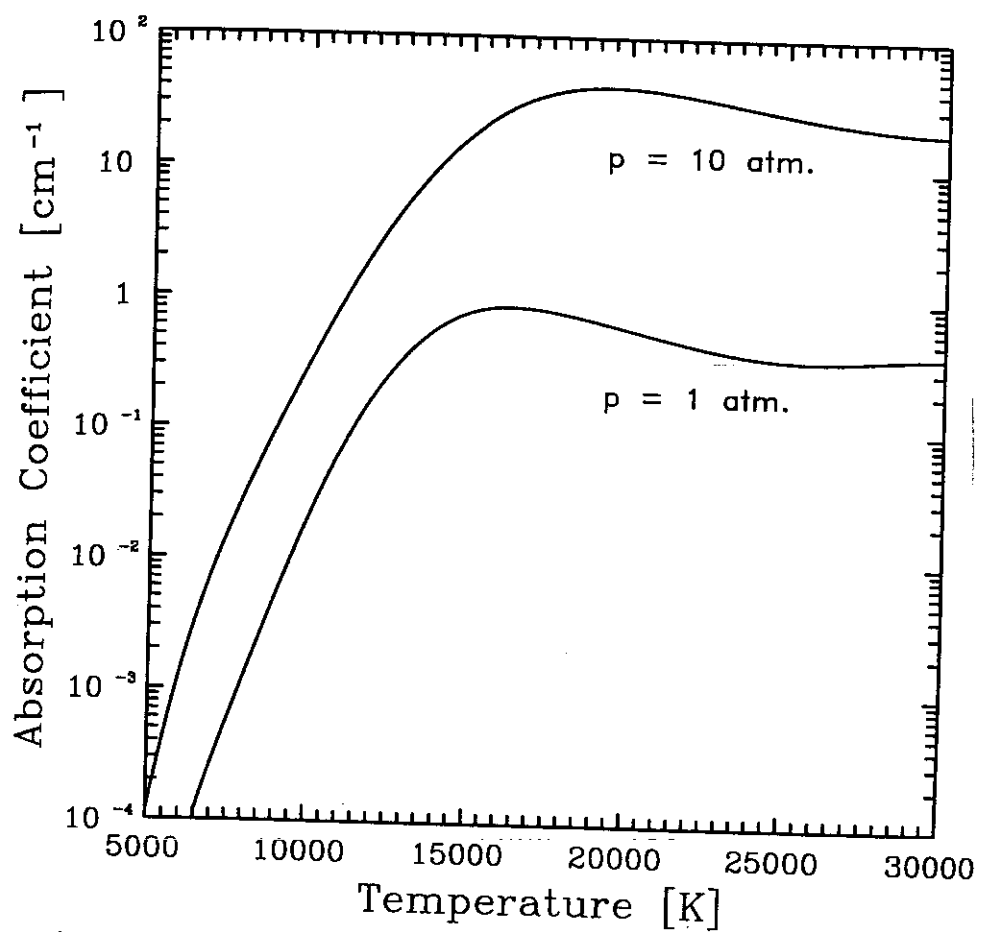


Fig 2.3/ Absorption coefficient of air at  $10.6 \mu\text{m}$  for high temperature air at one and ten atmospheres.

示した。温度範囲は 6,000–30,000 K である。吸収係数はこの温度範囲で劇的に変化している。

#### 2.6.1.10 進行プラズマの特徴

始状態においては、吸収波は、最初の過程において試料表面から発生した衝撃波による高温と高圧によって特徴付けられる。その後のプラズマの発展は放射、スポットサイズ、周囲の気体の性質に依存して、3つの主な経路に従う。放射移動、表面圧力、プラズマ速度、プラズマ温度などの重要な量の履歴は、最終的なプラズマの定常状態などプラズマの性質によって強く影響される。

レーザー吸収波の3つの主なタイプは普通、

- (1) レーザー支持燃焼波 (Laser-Supported Combustion Wave: LSC)
- (2) レーザー支持ばくごう波 (Laser-Supported Detonation Wave: LSD)
- (3) レーザー支持放射波 (Laser-Supported Radiation Wave: LSR)

として知られている。これらの波の違いは、吸収先端が低温の透明な大気へ進行する機構の違いに起因する。おもに波を区別する特徴は、速度、圧力、後に続くプラズマ発展への放射膨張の効果、である。一般的な吸収波の構造は、図 2.32 のようになっている。波の領域は、前駆衝撃波、吸収領域、進行領域の後に残されたプラズマである。衝撃波と吸収波は試料表面から離れて進行するように書かれている。波の後のプラズマは、放射状に膨張していく。プラズマの放射状膨張はプラズマの端ですぐに始まる。しかし、プラズマ本体と吸収領域波は希薄波が  $\tau_{2d}$  のときスポット中心で合体するまで影響されない。結局、放射状膨張は、試料表面でのプラズマの特徴の発展を支配する。放射状膨張が振興する吸収領域に影響するかどうかは進行機構の性質に依存する。

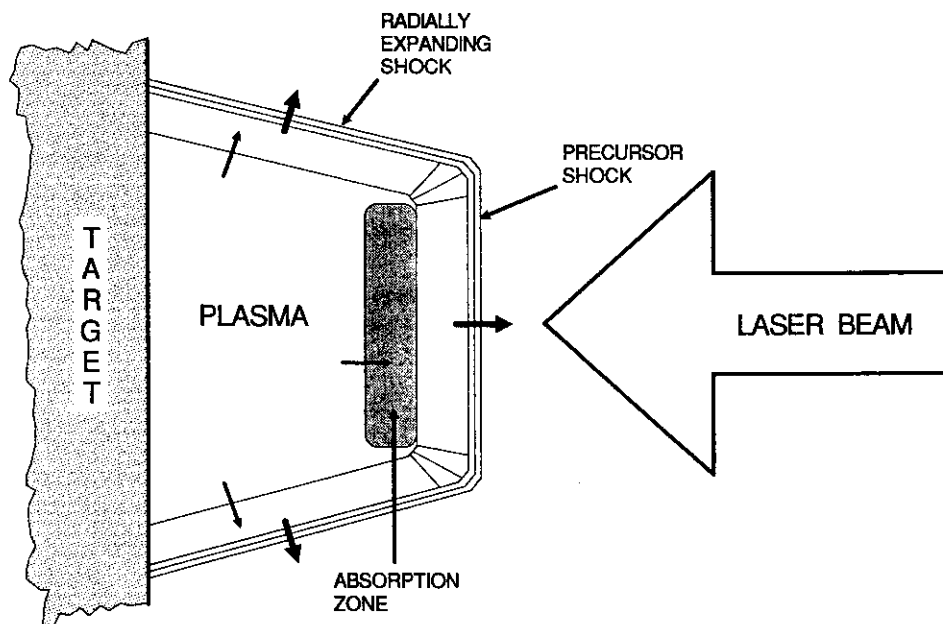
3つの吸収波の1次元構造を模式的に表したのが、図 2.33 と 2.34 である。

図 2.35、2.36、2.37 は、放射強度の関数としてかけられた1気圧空気の3つの吸収波の特徴的な速度、圧力および温度を示したものである。

#### 2.6.1.11 1次元 LSD

3つの吸収波の中で、本研究に関係する LSD のみについて述べる。

中間的な放射強度では、前駆衝撃波は十分に強く、衝撃波の気体は、プラズマからのエネルギー移動によって加熱されることがなくてもレーザー放射を始めるのに十分に高温である。レーザー吸収領域は、衝撃波の直接背後であり、図 2.33 に書かれているように衝撃波と同じ速度で動く。これは、図 2.34 に示したように強い爆燃を伴う衝撃波として描かれる化学爆発波とよく似ている。衝撃波進行の流体力学はおもに進行の制御に対応している。衝撃波の後、局所的なガス速度が Chapman-Jouget 点で音速になるまでレーザーがガスを加熱する。LSD の進行は、全く衝撃波と Chapman-Jouget 点の間のレーザーエネルギー吸



2.32 Features of propagating laser supported plasma created above target surface.

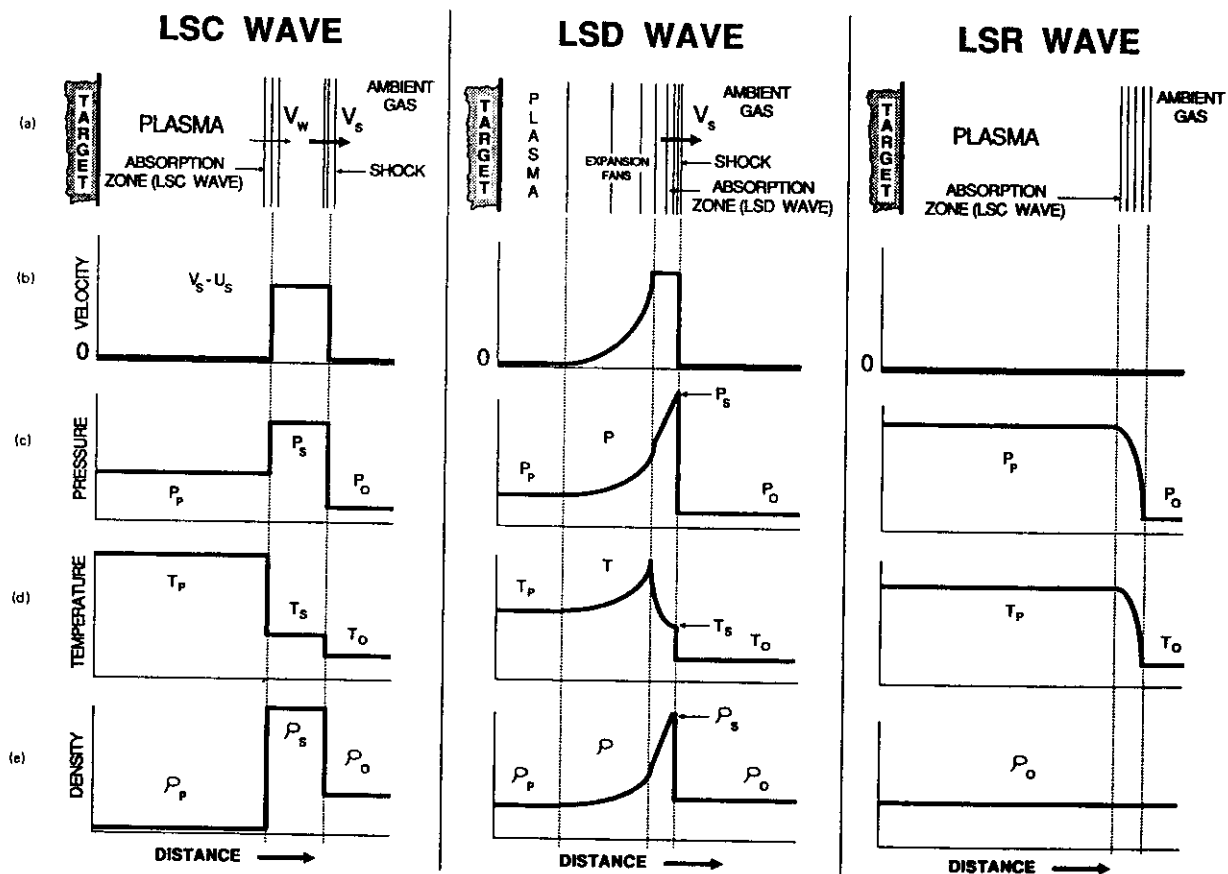


Fig 2.33 Qualitative comparison of regions of one-dimensional propagating plasma produced by laser absorption waves: (a) configuration; (b) gas velocity; (c) pressure; (d) temperature; and (e) density.

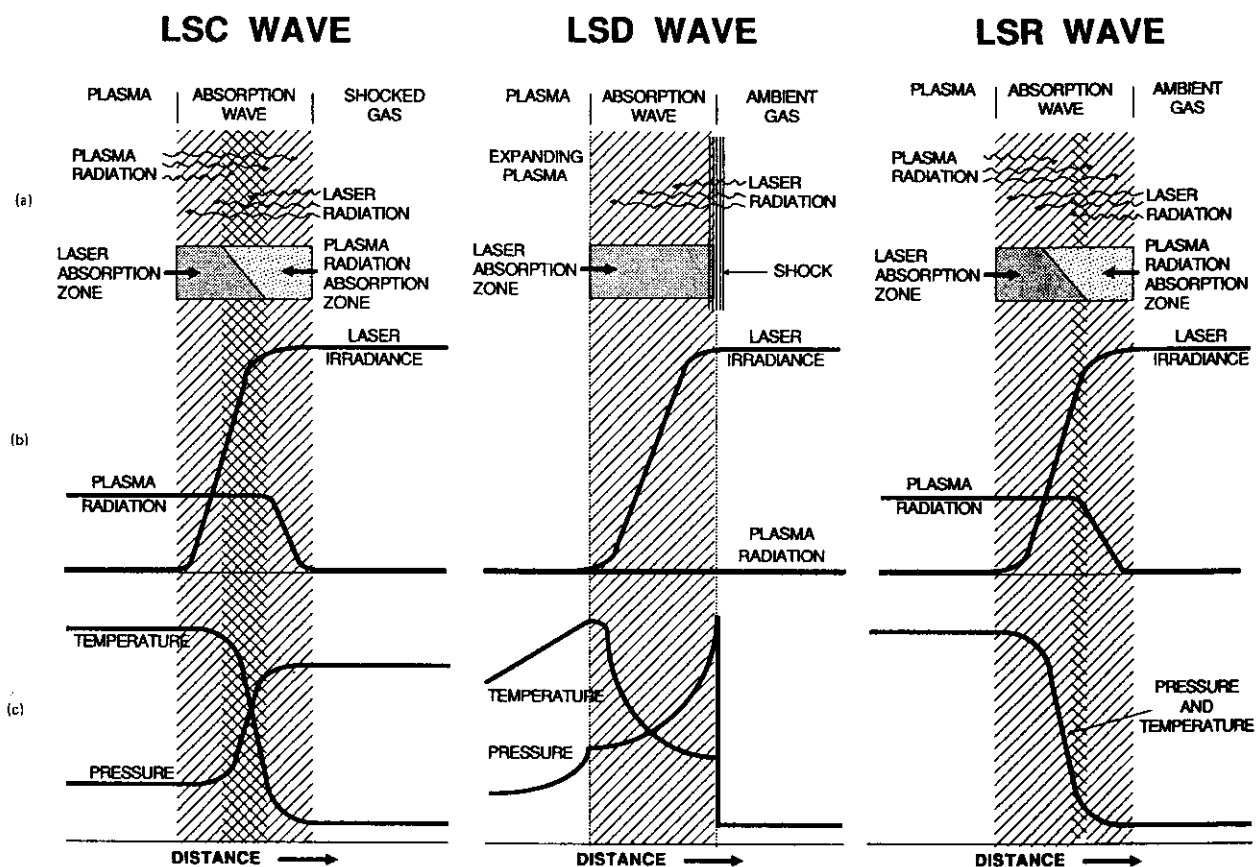


图2.34 Qualitative comparison of the laser absorption regions of one-dimensional laser absorption waves:  
 (a) configuration; (b) laser irradiance; (c) pressure and temperature.

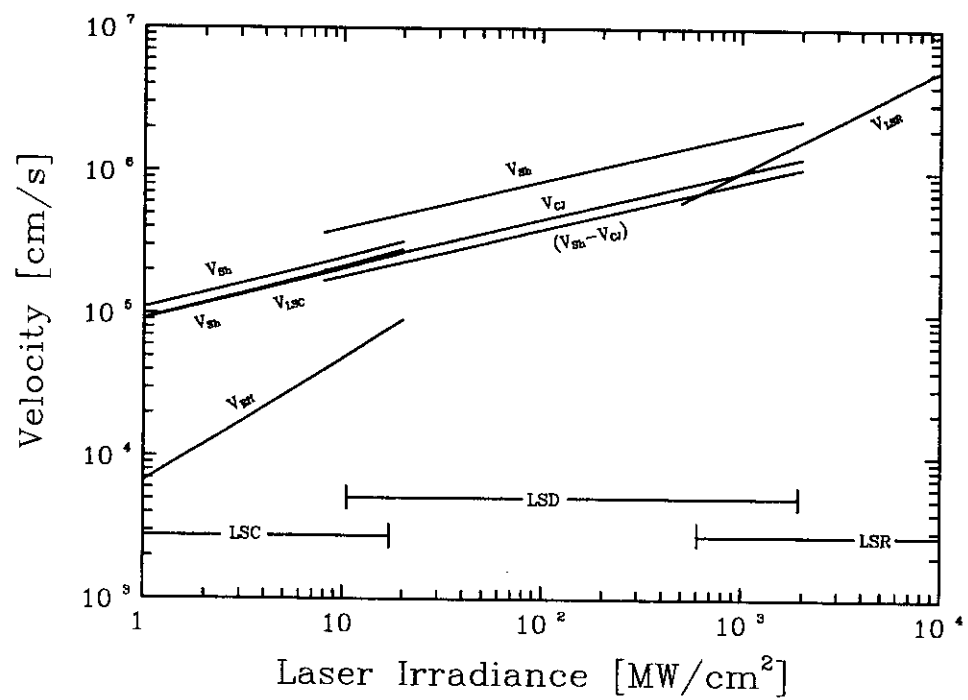


Fig. 2.35 Characteristic velocities of LSC, LSD, and LSR waves propagating into one atmosphere air.



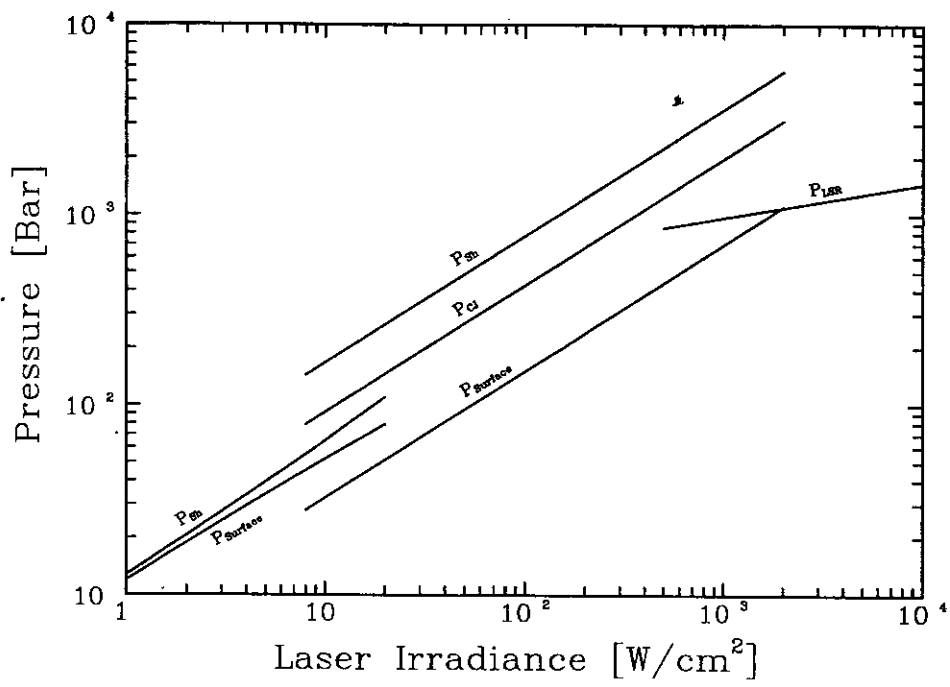


Fig. 2.36. Pressure as a function of irradiance for LSC, LSD, and LSR waves propagating into one atmosphere air.

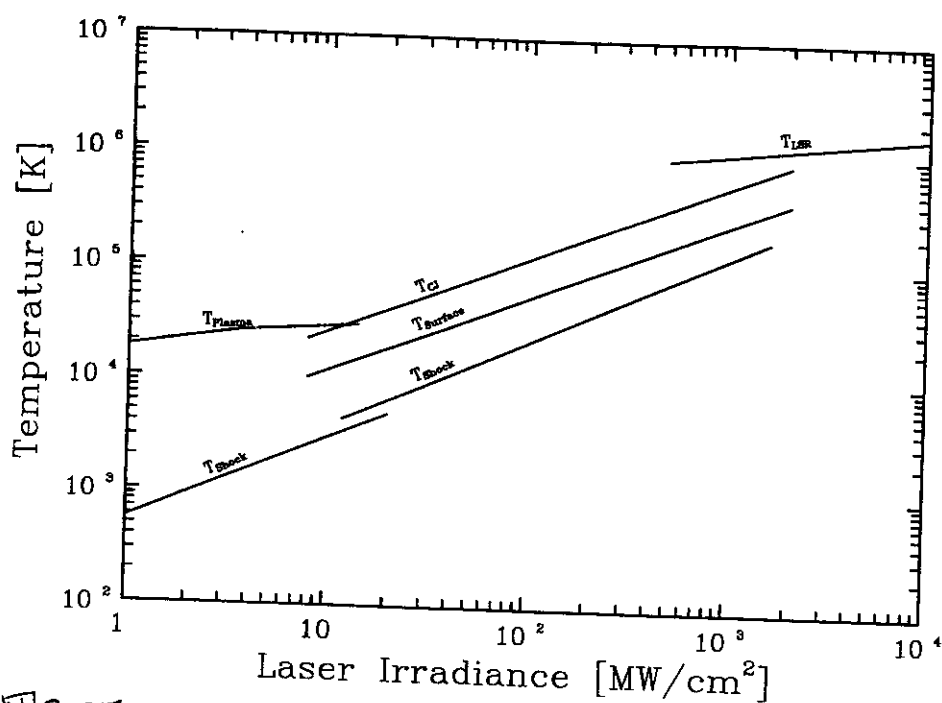


Fig 2.37 Temperature as a function of irradiance for LSC, LSD, and LSR waves propagating into one atmosphere air.

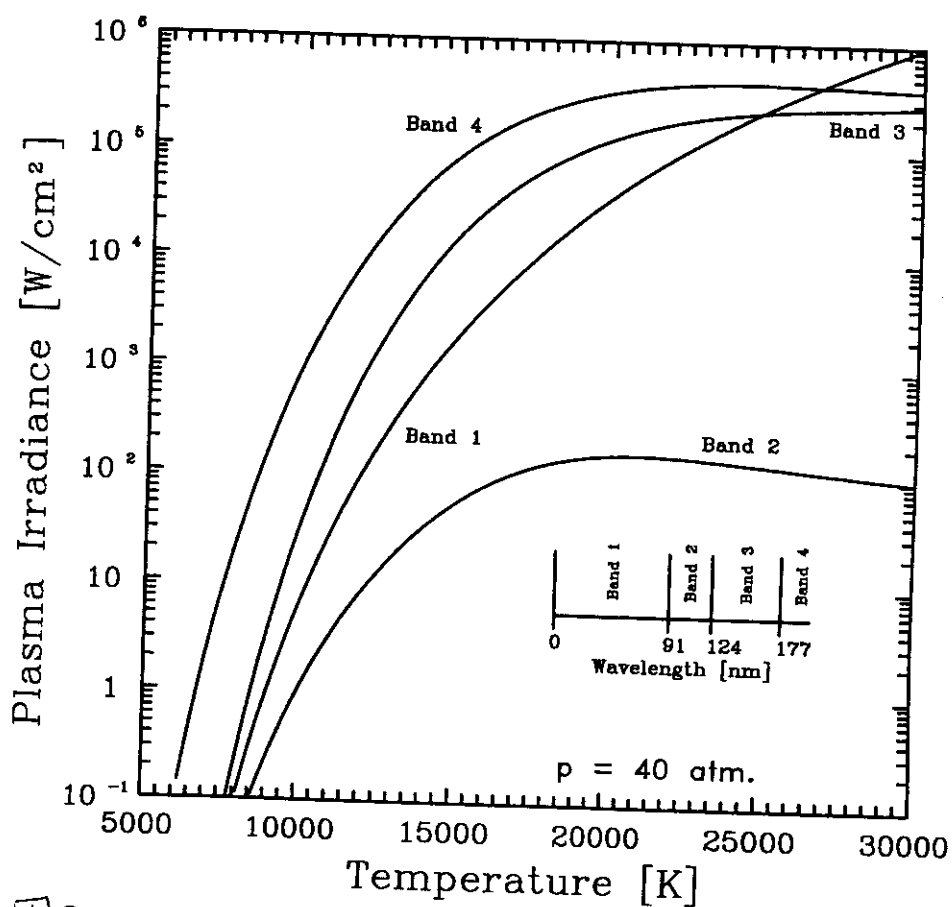


Fig 2.38 Variation of plasma radiation flux in four spectral bands as a function of temperature for air at 40 atmospheres.

収によって制御されている。

1 次元 LSD 波のガス速度特性は図 2.33、2.34 に書かれている。ガスの速度は衝撃波が交差するところでジャンプしている。さらに狭い吸収領域に向かって、ガスは、Chapman-Jouget 点に到達するまで衝撃波前面に対して加速する。Chapman-Jouget 点の背後にある膨張 fan の中で、ガスは LSD 波に対してさらに加速する。しかし、実験室座標では減速する。LSD 波と壁の両方に対する Chapman-Jouget 点でのガス速度とともに実験室座標での LSD 波の速度が図 2.35 に書かれている。LSD 波は LSC 波の約 2 倍の速度で動いている。

図 2.33、2.34 に波の圧力形状が書かれている。最も高い圧力は大きな吸収の前の衝撃波の中で得られる。レーザー吸収過程の間、圧力は、Chapman-Jouget 値まで落ちる。Chapman-Jouget 点の背後で圧力は壁の条件を満たすために等エントロピー膨張により落ち続ける。図 2.36 に三つの圧力の典型的な値を示した。LSD 波の衝撃波圧力は、予測される LSC 波圧力の約 4 倍である。表面圧力は、衝撃波圧力の約 5 分の 1 である。それは、LSC 波衝撃波圧力よりも小さい。20 MW/cm<sup>2</sup> での LSC 波表面圧力に近づく。

図 2.33、2.34 に温度形状が書かれている。最初の衝撃波加熱の後、温度は、レーザー吸収に対応して上昇する。LSD 波の背後の膨張 fan で温度は落ちる。図 2.10 に典型的な LSD 波の温度が書かれている。試料表面との放射カップリングのために、壁でのプラズマ温度は非常に重要である。壁での LSD 波プラズマ温度は、同じ放射のときの LSC 波温度よりも低い。4 つの分光領域における 40 気圧での空気プラズマの等方的な平面板からの放射が図 2.38 に書かれている。非常に反射的な試料とエネルギーをカップリングするのにもっとも有効な極端紫外光における放射は低温では非常に低い。さらに、レーザーは、同じ条件下で LSC 波より 4,000 倍も多い衝撃波通過物質をすべて加熱しているので、プラズマ温度のピーク値は小さい。

このように、LSD 波は LSC 波と比べて有効な放射体でもないし、表面へ有効にプラズマ放射を伝えるものでもない。LSD 波密度形状を図 2.33、2.34 に示した。それは、衝撃波でジャンプしている。しかし、吸収領域と膨張 fan の両方で減少している。衝撃波ガスの密度は、八紘に依存する周囲の密度の 6 倍から 11 倍である。Chapman-Jouget 点での密度は、周囲の密度の 1.83 倍であり、壁での密度は 0.77 倍である。

## 2.6.2 作成したレーザー光学系

超音速分子線作成チェンバー内にレーザー推進を行うために必要なレーザー光学系を組み込むことにより高速原子・分子ビーム照射に必要な設備は整わせた。組み込むものは、パルスレーザー光源、反射・収束用のミラー、円錐形気体放出部である。レーザー光源、超音速分子線チェンバーを含めた全体図を図 2.39 に示した。

### パルスレーザー光源

気体の Laser detonation wave を作成するには非常に強度の大きなレーザー光源を使用する必要がある。そこで出力の大きな CO<sub>2</sub> 気体レーザーを用いることにした。レーザー光源としては、ドイツ Allmark 社の APS871 を使用した。

CO<sub>2</sub> 気体レーザーの主な特徴は、以下の通りである[47]。

発信波長	10.6μm の遠赤外線
発振出力	10 mW～数百 kW (最大数 MW)
励起方法	放電
電源	電圧：数 kV～数十 kV、電流：数 mA～数 A
発振効率	20%程度 (高効率)
発振形態	パルス

Model	capacitor(nF)	frequency(Hz)	max.pulse energy(J)	max power(W)
APS871	120	1-2	6	60

CO<sub>2</sub> レーザーは、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、He の 3 分子の混合ガスを用いるが、誘導放出して光を出す分子は名前の通り CO<sub>2</sub> であり、N<sub>2</sub> は CO<sub>2</sub> を上位順位に選択的に励起する働きをするもので、He は分子の緩和を助け発振効率と出力を増す働きをする。図 2.40 に CO<sub>2</sub> と N<sub>2</sub> のエネルギー準位のうちで、発振に関係のあるエネルギー順位を示したものである。分子のエネルギー状態は、原子の場合と異なる。分子の構造は図 2.41 に示すよ

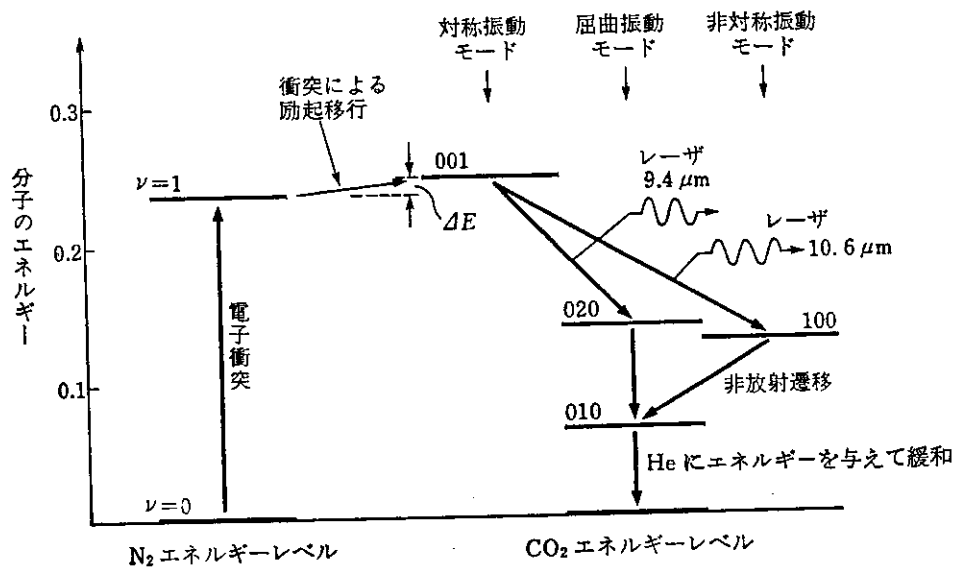


図 2.40  $CO_2$ - $N_2$  レーザのエネルギー単位図と励起過程

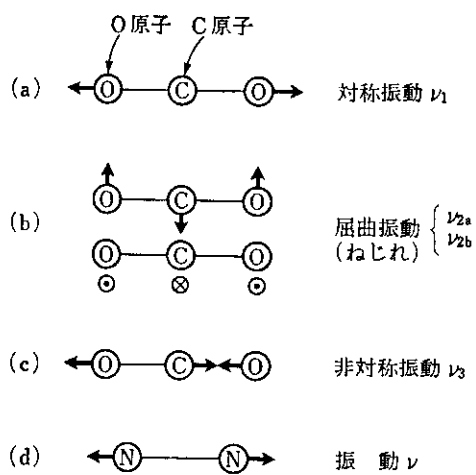


図 2.41  $CO_2$  分子,  $N_2$  分子の振動モード

うに炭素の両側に直線状に酸素が付いた 3 原子分子である。この分子の持つエネルギーは次の 3 つのモードからなる。図 2.41(a) は C を中心として両端の O が振動数で対称的に振動する対称振動である。図 2.41(b) は、2 つの O と C を結ぶ直線に対して振動数で直角方向に動いて振動するねじれ振動であり、これは、紙面に平行な振動と垂直な向きの振動とがあって二つに縮退している。図 2.41(c) は、C の両側の O が振動数で同一方向に動いて振動する非対称振動である。 $N_2$  のエネルギー準位は 2 原子分子だから図のように単なる振動モードのみで単純なエネルギー準位である。

励起の機構は、図に示したように最初  $N_2$  分子が放電プラズマ中で電子と衝突して  $N_2$  の振動準位  $v=1$  に励起される。 $N_2$  の振動順位にはその下が基底準位  $v=0$  で基底状態の  $N_2$  分子がたくさんあって自然遷移しにくいことから寿命が長く、準安定状態のエネルギー準位である。 $CO_2$  分子は、電子との衝突によって  $CO_2$  のねじれ振動準位に励起されるものもあるが、励起準位  $v=1$  にある分子と基底状態 000 にある  $CO_2$  分子との共鳴衝突により励起移行が行われ、 $CO_2$  は 001 準位に選択的に効率よく励起される。また、 $CO_2$  の対称振動 100 と非対称振動 020 とは寿命が短いため、001 と 100、001 と 020 の 2 つの準位間で反転分布が得られる。001→020 の遷移では波長  $9.4\mu\text{m}$  の光が放出され、001→100 の遷移では波長  $10.6\mu\text{m}$  の光が放出され、誘導放出が起こってレーザー発振する。一般には、 $9.4\mu\text{m}$  の発振は弱いため  $10.6\mu\text{m}$  の発振光を取り出している。

誘導放出して 100 に遷移した  $CO_2$  分子は非対称振動の 010 に非放射遷移するが、010 準位のエネルギーは  $0.7\text{ eV}$  程度で小さいため、緩和しにくい。そこで、He 原子を多く混合しておくで 010 準位の  $CO_2$  分子は He との衝突でエネルギーを He につたえ、000 に戻る。エネルギーを得た原子は軽くて運動しやすいため、レーザー管の管壁と衝突して熱エネルギーとして外部に放出する。ここでさらに放電管を外部から冷却水で冷却すれば、この作用が一層進み 010 が緩和され、結果的に発振効率を高め出力を増すことになる。

$CO_2$  レーザーの出力は、放電電流にほぼ比例するが、励起可能分子数に限度があるために飽和特性を示す。しかし、分子数を増やすためガス圧を高くすると連発的な放電が困難となり結局発振できなくなる。放電のためレーザー管に供給する電力は、気体レーザーの中では最もよく、20-30%である。

ここで、購入した APS871 の概観写真を図 2.42 に示す。写真の上側からレーザー光が発射される。レーザー光波形のおおよその形の全体図（概略図）とすその部分（実際の測定データ）を図 2.43 に示した。

## 反射・収束用のミラー

レーザー光源である APS871 からの光は鉛直方向に出るので、レーザー光を水平方向に反射するためのミラーが必要となる。そこで APS871 上部に角度調節可能なレーザー光反射ミラー台を設計し、作成した。その図を図 2.44 に示した。

### レーザー光収束ミラー

レーザー光源からの光は平行光である。この光を収束して高強度にすることによって初めて Breakdown が引き起こされ、Laser Detonation Wave が生成する。そこで図 2.45 に示したように超音速分子線チェンバー内に収束ミラーを設置した。焦点距離は 350 mm である。ミラーは、直径 35 mm、厚さ 8 mm のサファイア製であり、当研究所附属工場で作成したものである。ミラーの上に Co、金の順序で蒸着し、作成した。このミラーは、生成した Laser Detonation Wave が直接当たる場所にあり、実験を繰り返すことによりミラー表面が汚れる可能性が高い。そこで頻繁にミラーを作成できるように Co、金を蒸着するためのチェンバーを準備した。金蒸着チェンバーの写真を図 2.46 に示した。

### 円錐形気体放出部

図 2.39 に示したようにレーザー光は、円錐形気体放出部（コーン）の頂点付近に収束される。コーンの頂点の部分は、パルスバルブにつながっており、パルスバルブから気体が導入された瞬間に、コーン頂点付近でのみ気体の圧力が上がる。その瞬間に集光したレーザー光を当てることにより Laser Detonation Wave が生成する。コーン頂点のパルスバルブとつながっている部分には直径 1 mm の穴が開いており、そこから気体が導入される。コーンの開き角は $\pm 10^\circ$ 、コーンの長さは 10cm である。コーンの写真を図 2.47 に示した。

また、コーンの頂点部分につけるパルスバルブは、ジェネラルバルブ社のシリーズ 9 型超高速電磁弁である。

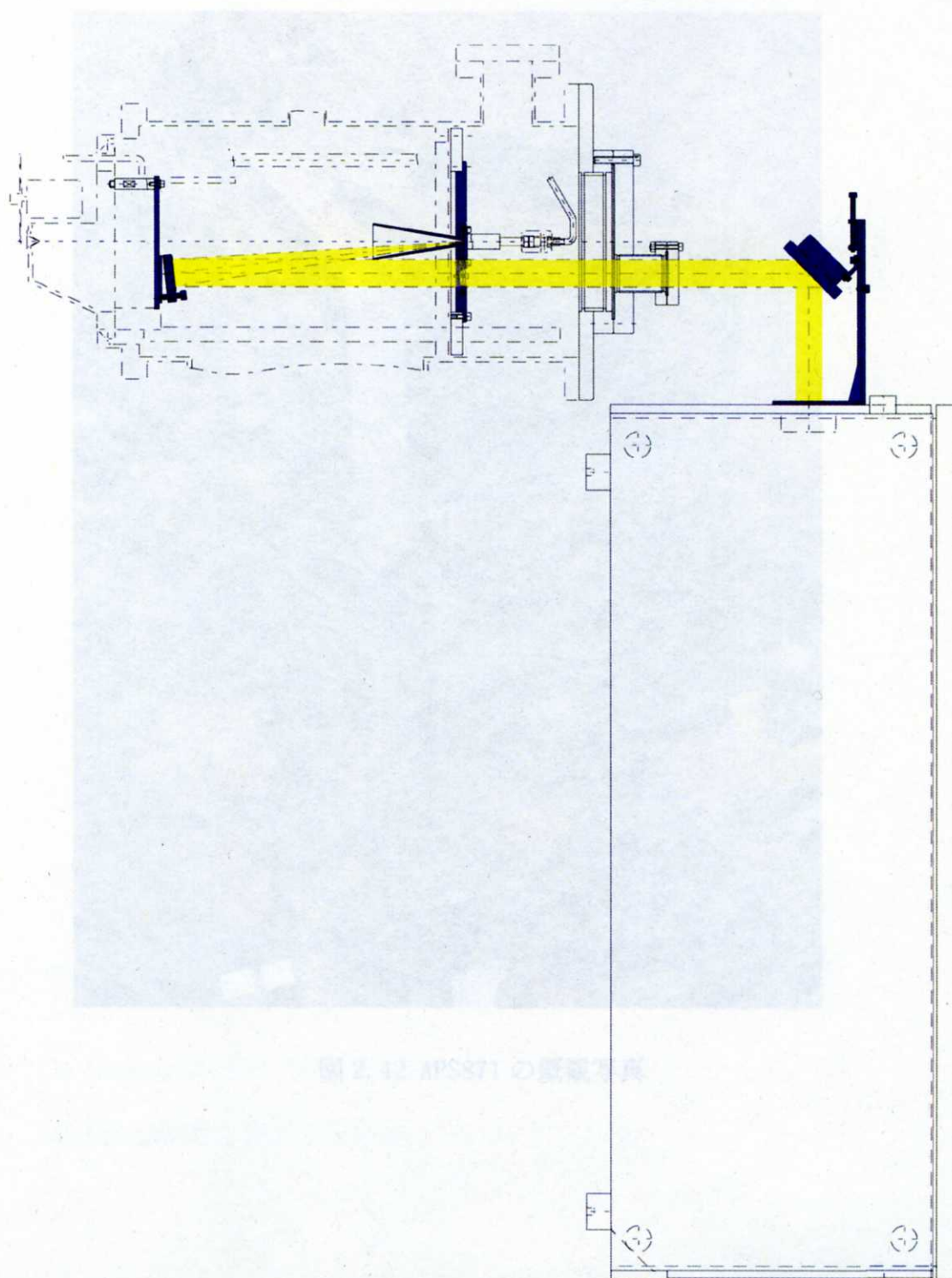


図 2.39 レーザー光源、超音速分子線チャンバーを含めた全体図

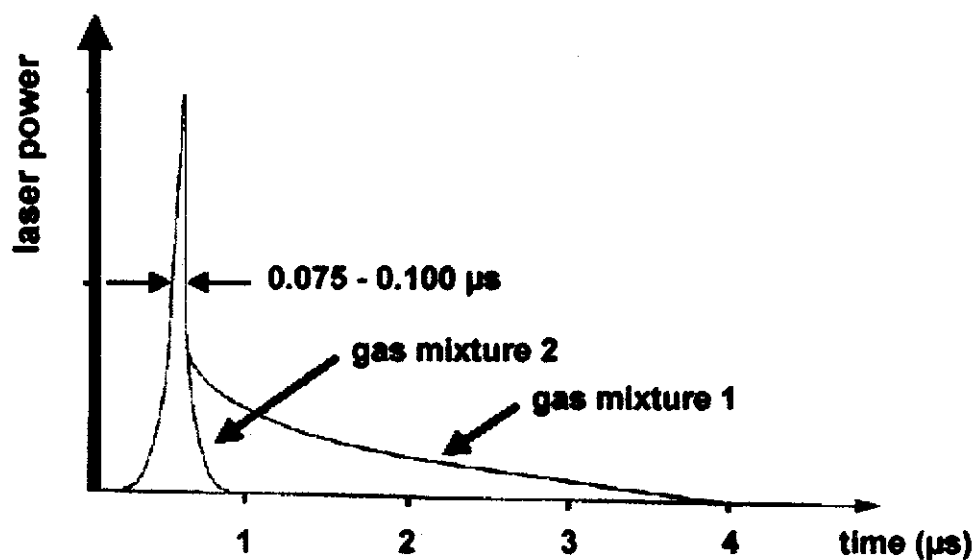




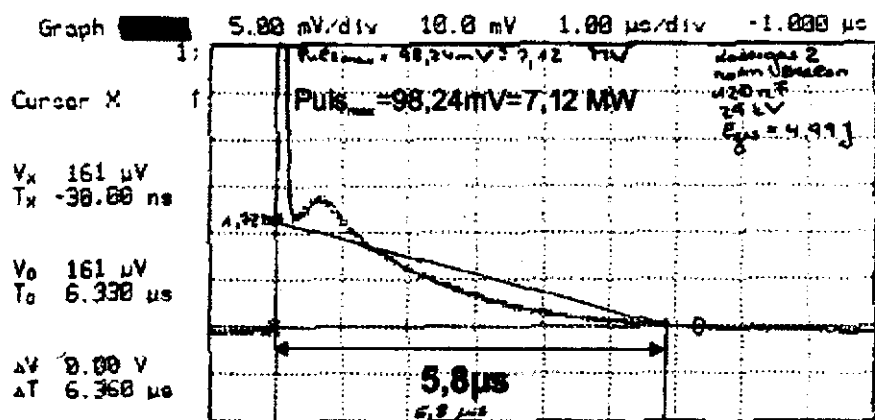
図 2.42 APS871 の概観写真

SN C0409/063 Pulse Energy: 26kV = 4.7 J  
20kV = 5.2 J  
30kV = 5.6 J

図 2.43 レーザー光波形の全体図 (略図) とその構成要素 (略図) の関係図



### ALLMARK AL871APS : Laser Pulse Form



*Zeitaufgelöste Messung zur Leistung mit al Photon Diag Det.*

Divergence AL871 APS: 3,85mrad

SN C0409/063 Pulse Energy: 28kV = 4,7 J  
 29kV = 5,2 J  
 30kV = 5,6 J

12.01.04 / Tgnass

図 2.43 レーザー光波形の全体図（概略図）とすその部分（実際の測定データ）



図 2.44 レーザー光反射ミラー台



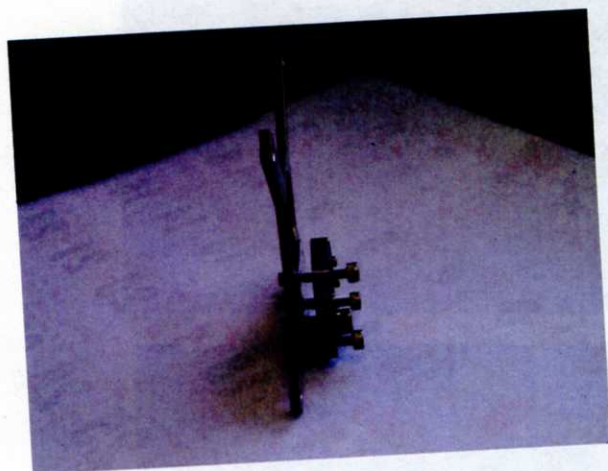


図 2.45 収束ミラー、およびその調整器具

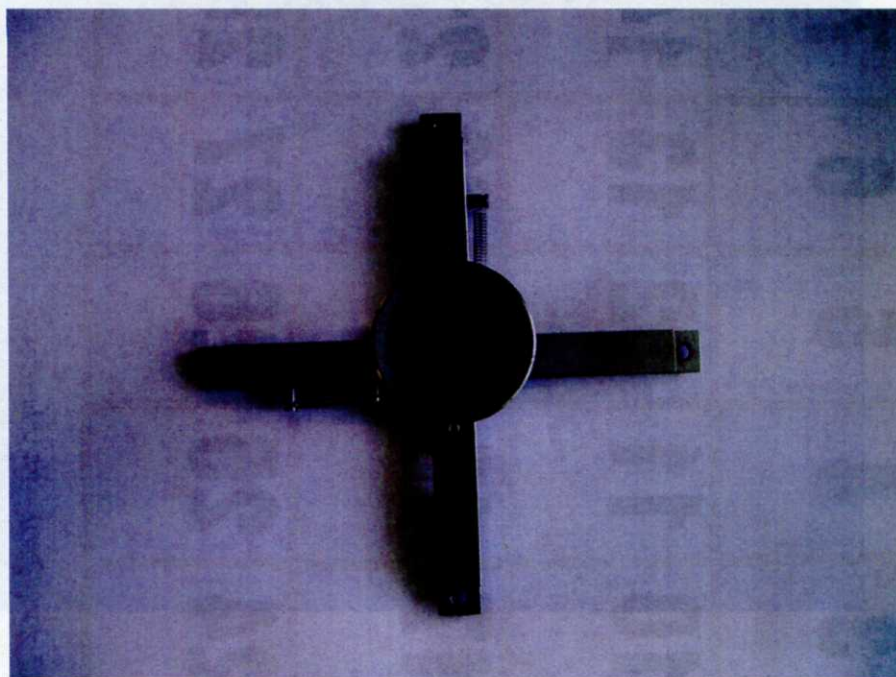


図 2.47 コーンの写真



#### 2.6.4 作成したレーザーコントロールシステム

図 2.43 にレーザーパルス発振のタイミングの概略を示した。図 2.43 は、気体もレーザーも導入していない状態である。超音速分子ビーム源のベローズバルブに気体を導入する。そして、パルスバルブを開けた直後に気体がベローズバルブから噴出するが、それと同時に、気体が高圧になった Laser 共振器を駆動するレーザーを照射する。このレーザーを照射するシステムを準備した。

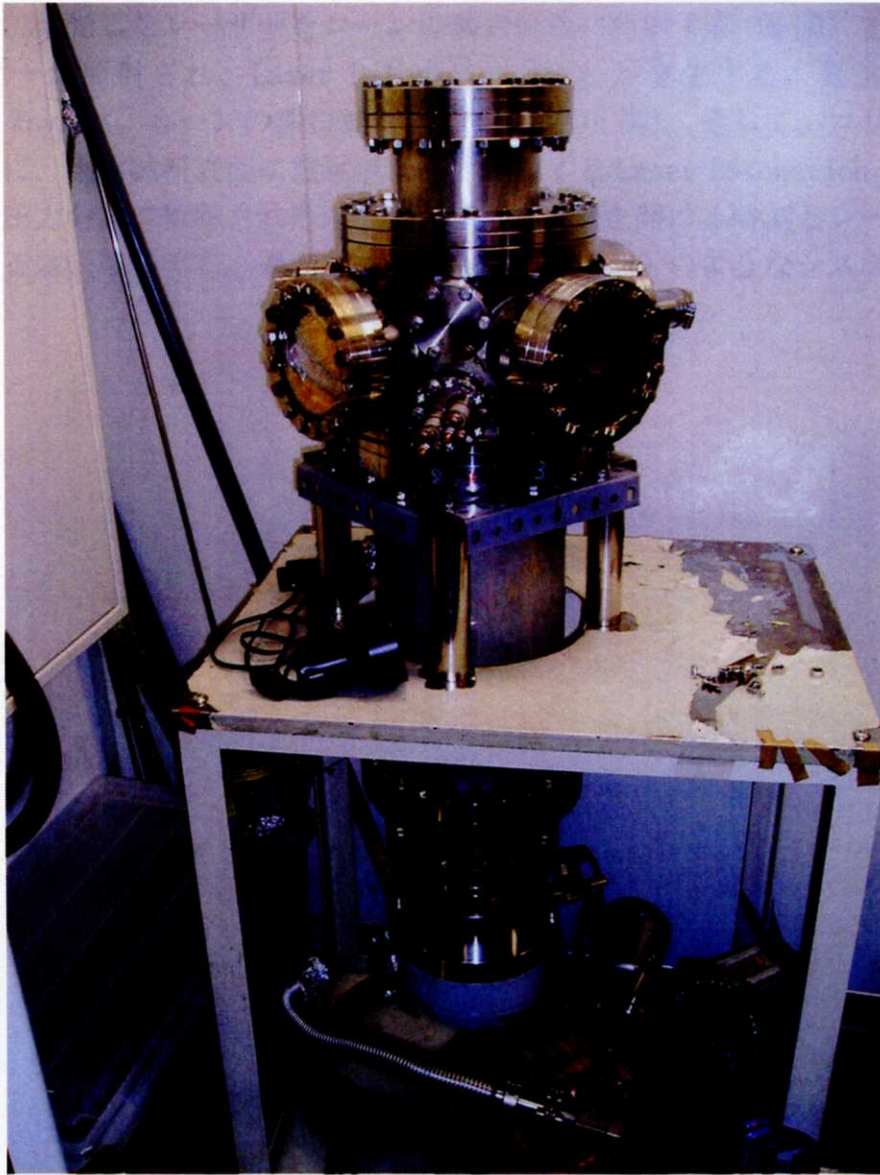


図 2.46 金蒸着チャンバーの写真

#### 2.6.4 作成したレーザーコントロールシステム

図 2.48 にレーザーパルス発振のタイミングの概略を示した。a 図は、気体もレーザーも導入していない状態である。超音速分子線チェンバー内のパルスバルブに気体を導入する。そして、パルスバルブを開けた直後に気体がパルスバルブから噴出するが、それと同時に集光したレーザーをコーンの頂点付近に照射する (b 図) と、気体に高強度レーザーが照射され、Laser Detonation Wave が発生する。発生した Laser Detonation Wave は、コーンの開口部から飛び出る (c 図)。そして、コリメーターを通過した後に、固体試料表面に照射される。生成する Laser Detonation Wave は、気体の圧力や圧力分布に影響されるので、パルスバルブを開ける時刻とレーザーを照射する時刻を正確に制御する必要がある。そこで、図 2.49 のようなシステムを準備した。

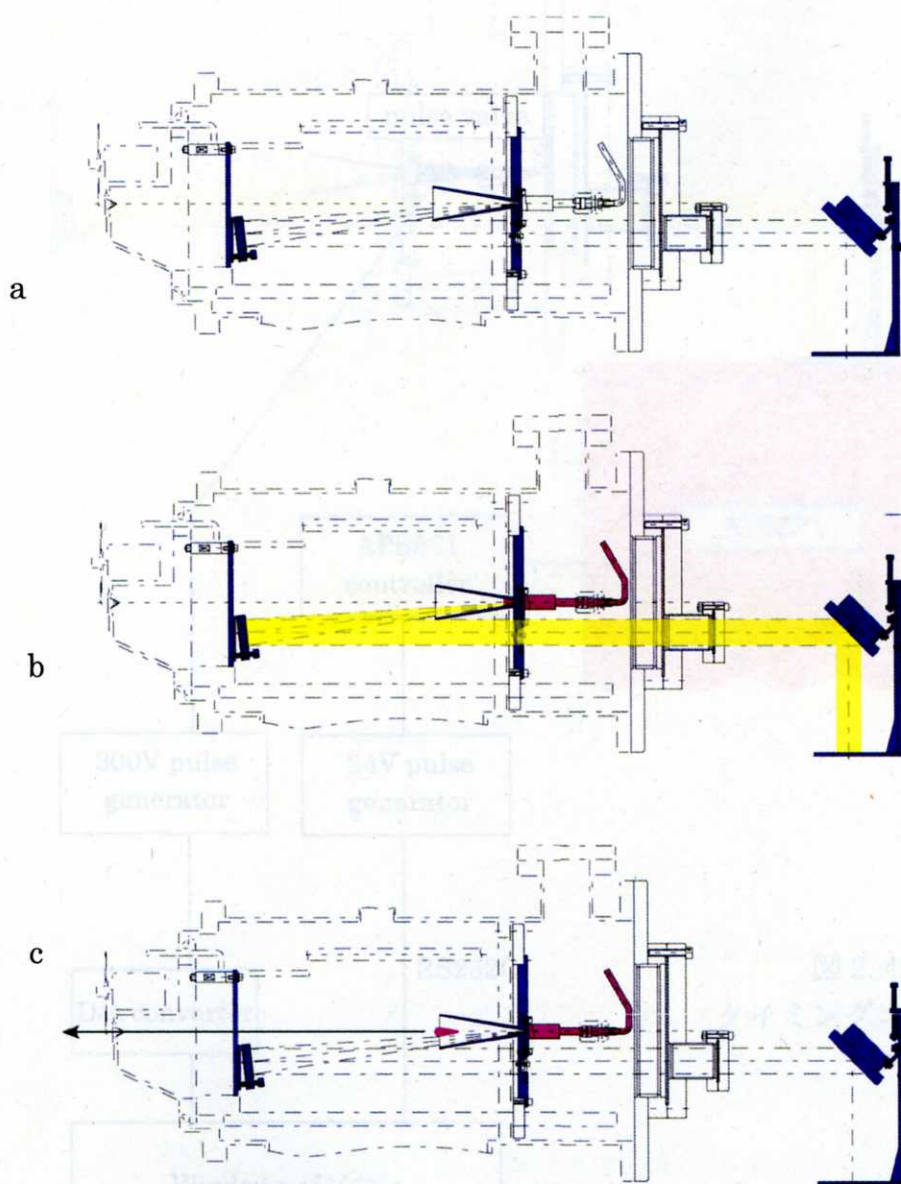


図 2.48 レーザーパルス発振タイミングの概略



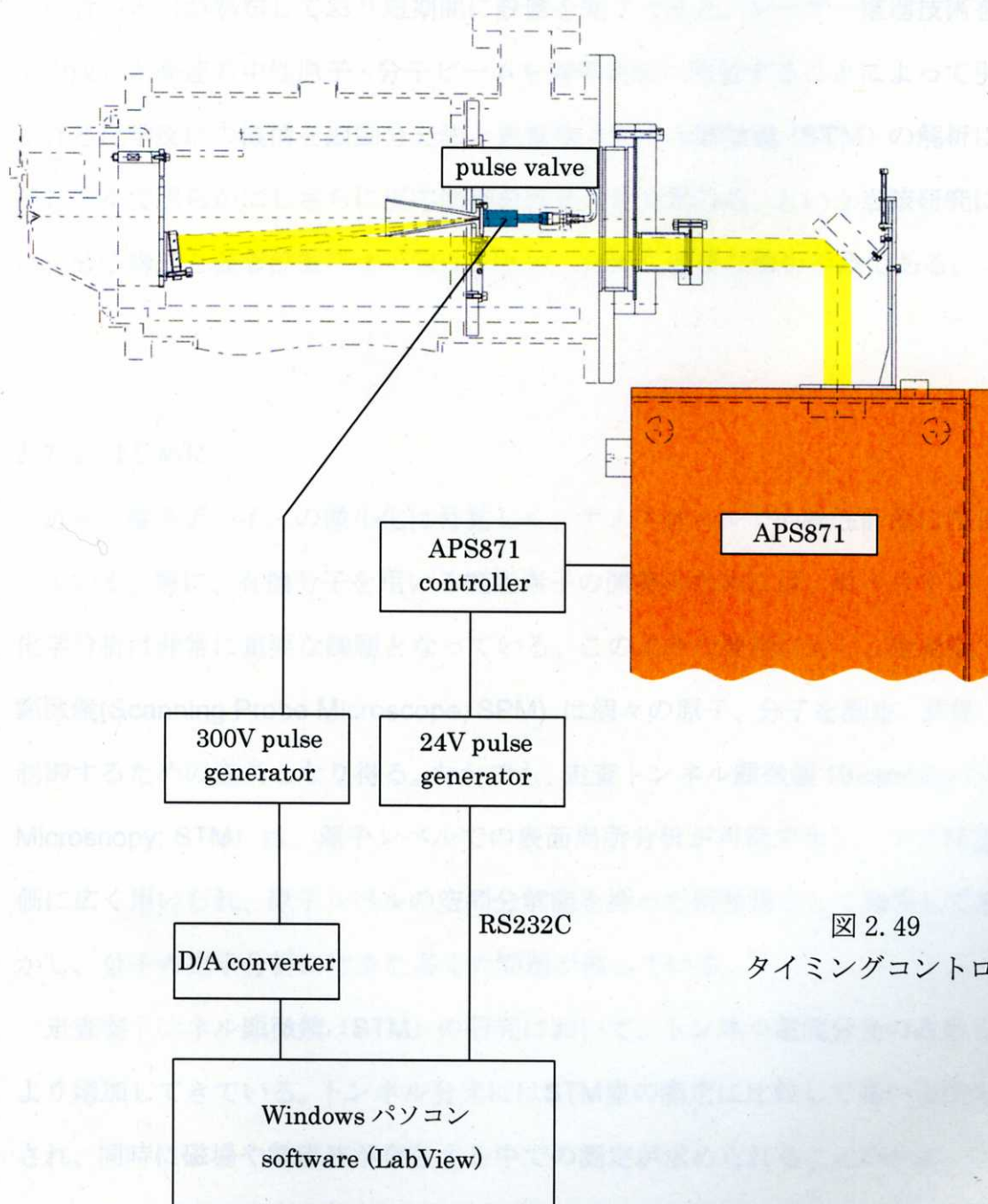


図 2.49  
タイミングコントロール

## 2.7 STM[48, 49]

原子分解能を持つ STM は電源など重要な部品を購入するが、組み立てと真空装置への設置に必要な部品は当研究所の工場にて製作した。STM の構造については研究分担者の米田が熟知しており短期間に設置を完了できた。レーザー推進技術を利用して作成した高速の中性原子・分子ビームを固体表面に照射することによって引き起こされる化学反応の機構を振動分光法と走査型トンネル顕微鏡 (STM) の解析により原子レベルで明らかにしさらに反応制御を行うことを試みる、という当該研究においては、分子構造と吸着位置決定可能な STM は、非常に重要な解析手段である。

### 2.7.1 はじめに

近年、電子デバイスの微小化は目覚しく、ナノスケールでの物性計測に注目が集まっている。特に、有機分子を用いる機能素子の開発のためには、単一分子レベルでの化学分析は非常に重要な課題となっている。このような要請に対し、走査型プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscope; SPM) は個々の原子、分子を測定、評価、分析、制御するための道具となり得る。なかでも、走査トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy; STM) は、原子レベルでの表面局所分析が可能であり、ナノ構造体の評価に広く用いられ、原子レベルの空間分解能を持った顕微鏡として発展して来た、しかし、分子の化学分析にはまた多くの問題が残っている。

走査型トンネル顕微鏡 (STM) の研究において、トンネル電流分光の占める役割はより増加してきている。トンネル分光にはSTM像の測定に比較して高い安定性が要求され、同時に磁場や電磁波が存在する中での測定が求められることが多い。例えばスピンに関する情報を得るためにはゼーマンエネルギーと熱的揺らぎを考えれば、1 K 以下の低温と10T以上の強磁場中で適正に動作するトンネル顕微鏡の開発の必要性が

生じる。特に磁場中での観察にはバネと磁石を用いたエディー電流による振動抑制という従来のSTMの安定的な動作に対する対処法が有効に働かないという問題がある。その対処法として、より剛性の高いヘッドの作製によりヘッド近辺でのバネによる防振をさけ、システム全体の防振だけで対処しようとする試みが盛んに用いられるようになった。

## 2.7.2 走査トンネル顕微鏡の動作原理

走査トンネル顕微鏡（Scanning Tunneling Microscopy ; STM）では先鋭な金属探針を用い、探針と試料間にバイアス電圧を印加してトンネル電流を計測し、局所的な情報を引き出す（図2.50）。

金属探針を導電性の試料に1nm ( $\text{nm}=10^{-9}\text{m}$ ) の距離まで近付け、その間に数十mV～数Vの電圧を加えることにより、探針－試料間にトンネル電流が流れる現象（トンネル効果）を利用した顕微鏡である。でも、トンネル電流は、探針から試料また試料から探針両方に流れるので、探針と試料のフェルミ準位が等しい場合、トンネル電子による電流はお互いに打ち消し合ってしまう。しかし、図2.50のように探針と試料表面との間にバイアス電圧を印加すると、電子は高いフェルミ面から低いフェルミ面にトンネルし（図2.51の場合では電子は探針の占有準位から試料の非占有準位にトンネルする）、電流はその逆の方向に流れることになる。トンネル電流は、トンネルギャップに指数関数的に依存するため、探針と試料の距離に対して非常に敏感である。

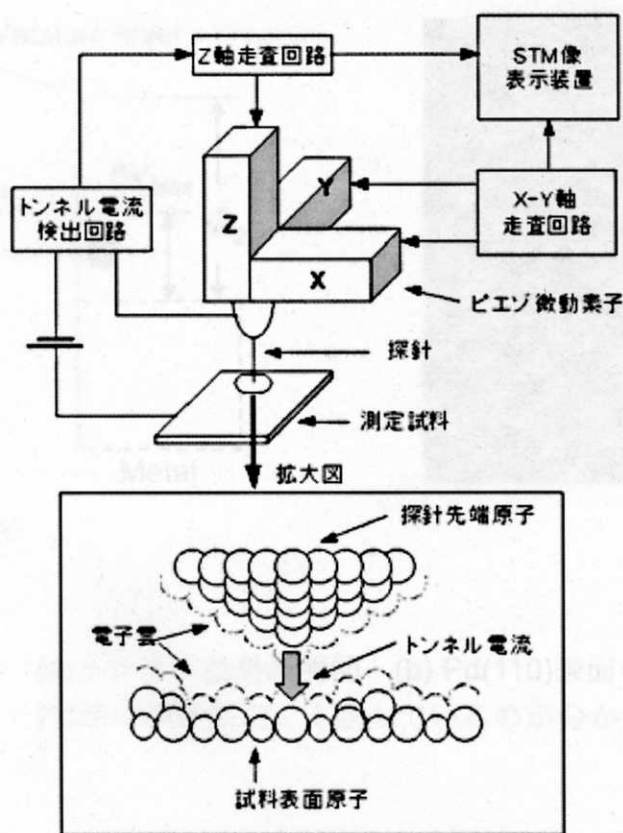


図2.50 STMの原理と構成の概略

### 2.7.3 STMを用いた金属表面を観察

STMは、探針と試料表面間に流れるトンネル電流を測定することにより、原子分解能で表面の原子や分子などを直接的に観察することができる。図2.51(a)は、金属表面を観察する場合に考えられるトンネル接合で、トンネルの様子を示している。STM占有準位にある電子がサンプルの非占有準位にトンネルします。トンネル電流を増幅回路で測定し、大きさが一定になるようにフィードバックを動かせば、探針と試料表面との距離を非常に高精度に保持できることになる。この状態で探針を走査すれば、図2.51(b)のようにフィードバック信号から試料表面の原子レベルの凹凸を拡大してSTM像として観察できることになる。

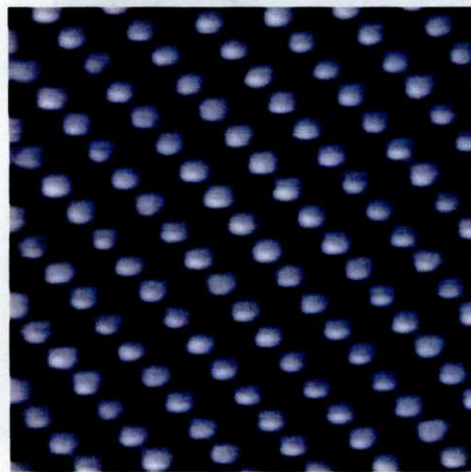
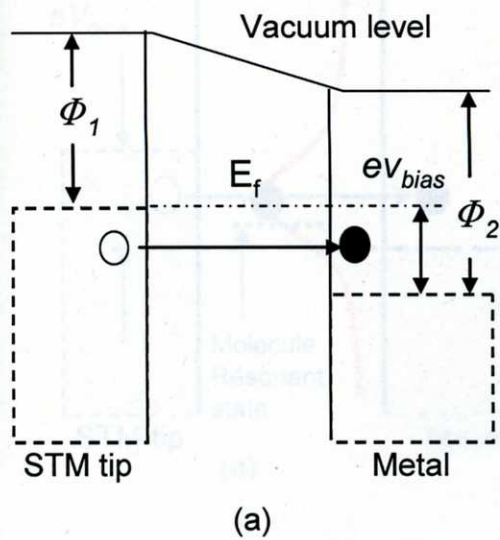


図2.51 (a)トンネル効果説明図 (b) Pd(110)表面のSTM像。  
Pd原子が規則正しく並んでいるのが分かる。

#### 2.7.4 吸着分子を観察する場合

図2.52(a)のように、吸着分子を観察する場合では金属のフェルミレベル付近の準位と分子軌道の混成によって作られた準位のところで一旦トラップされ、その後散逸（さんいつ）する。この準位は分子を観察するSTMに置いてさまざまなところで現れる。その例として、図2.52(b)ではCO分子をPd(110)表面に吸着した場合[50]、この像では1つの分子が4つに見えています、これはCOの分子軌道( $2\pi$ )\*とPdのd軌道が混成することで作られた電子状態の状態密度を反映している。



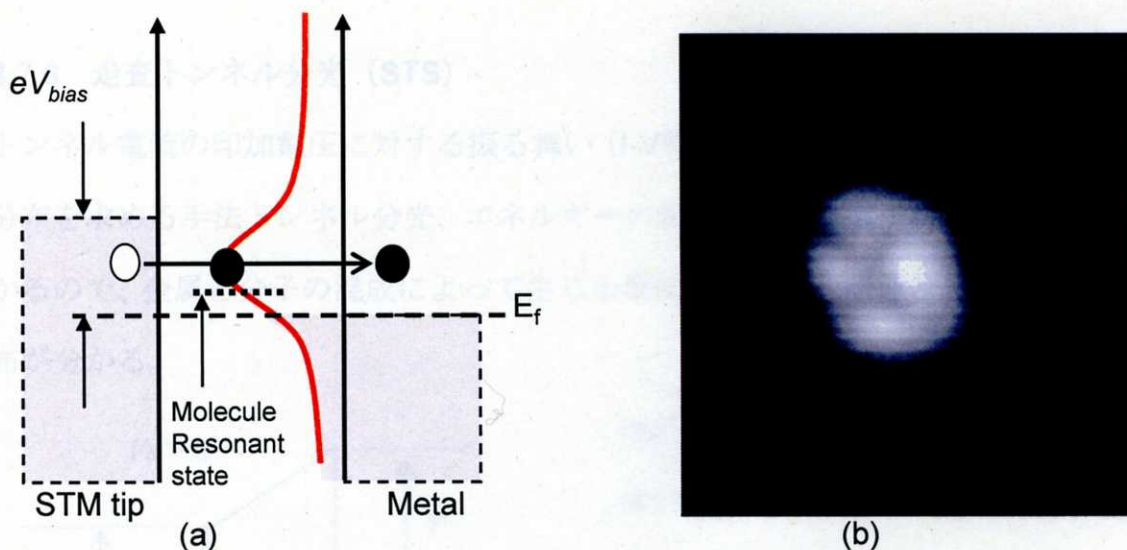


図2.52 (a) 吸着分子を観察する場合のトンネル効果の説明図  
赤い線は分子共鳴準位の状態密度  
(b) CO / Pd(110) 孤立したCO分子のSTM像

このように、STMは、一つ一つの原子や分子を観察することができますが、STM像だけでは分子の化学分析は困難であり、そこで、分光測定が必要になる。

## 2.7.5 STMを用いた分光測定

STMを用いた分光では、STM探針を測定対象に対して完全に固定し、トンネル電流のバイアス電圧の変化に対する振る舞いを検出することを指す。トンネル電流そのものが数nA以下の非常に小さな信号であり、測定系外部からのノイズにも非常に敏感なため、トンネル障壁間に印加されるバイアス電圧に対するトンネル電流の変化をいかに高精度で検出することが必要となる。ここではSTMを用いて行われる電子状態計測法の基礎となる走査トンネル分光法 (Scanning Tunneling Spectroscopy; STS) と、単一分光の振動分光として有用な非弾性トンネル分光法 (Inelastic Tunneling Spectroscopy; IETS) について述べる。

## 2.7.6 走査トンネル分光 (STS)

トンネル電流の印加電圧に対する振る舞い (I-V特性) から表面電子状態のエネルギー分布を求める手法トンネル分光、エネルギーの関数として、電子状態の状態密度が分かるので、金属と分子の混成によって生じる準位を反映した状態密度のエネルギー分布が分かる。

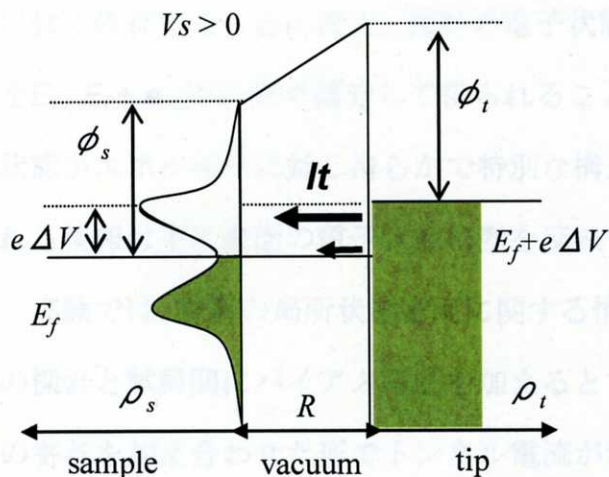


図 2.53 STM トンネル接合部の電子エネルギー状態図

図2.53のように、金属的な探針と半導体的な試料表面のトンネル接合を用いて、探針と試料は十分に広い平行平板と仮定する。 $E_f$ ,  $E_f + e\Delta V$ をそれぞれ探針と試料のフェルミ準位、 $\phi_t$ と $\phi_s$ をそれぞれ探針と試料の仕事関数、 $\rho_t$ ,  $\rho_s$ をそれぞれ探針と試料の表面電子状態密度、 $R$ は探針と試料間の距離を表している。 $R$ が数nm以下になると、トンネル接合距離が小さくなり、

トンネル障壁を通して電子が量子力学的にトンネルする確率が高くなる。探針に対する試料バイアスがゼロの場合、フェルミ順位は等しいくなり、正味の電流は観察されない[51]。試料バイアス $V$ を電源から与え、 $E_f$ ,  $E_f + e\Delta V$ をずらした物が、図における電子のエネルギー状態図で、トンネル電流が観察される。

低温の状態、トンネル電流 $I$ はウェンツェル・クラマー・ブリルアン (Wentzel Kramers Brillouin : WKB) 近似を用いて

$$I \propto \int_0^V e \rho_s(E) \rho_t(-eV + E) T(R, eV, E) dE \quad (2.94)$$

と表す。 $E$ は試料のフェルミ準位を基準とした電子のエネルギー、 $T(R, eV, E)$ はトンネル接合距離 $R$ において試料バイアス $V$ を印加した場合のエネルギー $E$ におけるト

$$T \cong \exp\left(-\frac{2R\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{\frac{\phi_s + \phi_t}{2} + \frac{eV}{2} - E}\right) \quad (2.95)$$

で与えられる。式(2.94)、(2.95)は、トンネル電流が、トンネル接合距離に指数関数的に強く依存することに加え、探針の電子状態と試料の電子状態及びトンネル遷移確率を $E_t$ ,  $E_t + e\Delta V$ の間で積分して得られることを示している。だから、金属探針の電子状態がエネルギーに対し滑らかで特別な構造をもたなければ、トンネル電流Iに含まれる情報は主に表面の電子状態密度を反映することになる。

実験では、試料の局所状態密度に関する情報が欲しいである。図2.53のように、STMの探針と試料間にバイアス電圧を加えるとフェルミ準位に差が生じる、差の部分からの寄与を加え合わせた形でトンネル電流が流れる。トンネル電流を印加電圧Vsで微分して得られる曲線は、表面電子状態密度を反映した構造を表すものと期待される。実際に、 $d\rho_t/dV=0$  の仮定の下に式(1・1)を微分すると

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dV} &\propto e\rho_s(eV)\rho_t(0)T(R,eV,eV) \\ &+ \int_0^{eV} \rho_s(E)\rho_t(-eV+E) \frac{\partial T(R,eV,E)}{\partial V} dE \end{aligned} \quad (2.96)$$

を得る。ここで、上式の $T(R, eV, E)$ は、式(2.94)からVに関して単調に増加する関数であり、トンネル接合距離が小さくなるにつれてVの高次項の寄与が大きくなる[52]。したがって、表面電子状態密度 $\rho_s$ のエネルギー分布を単純に求めるためには、測定されたI-V特性からトンネル確立Tの影響をできるだけ取り除く必要がある。

$dI/dV$ の代わりに $(dI/dV)/(I/V) = d(\log I)/d(\log V)$ を用いると、Vの高次項の寄与を軽減できることが示される[53]。式(2.96)を式 (2.94)で割ると、



$$\begin{aligned}
\frac{dI}{dV} &\propto \frac{\rho_s(eV)\rho_t(0) + \int_0^{eV} \frac{\rho_s(eV)\rho_t(-eV+E)}{T(R,eV,eV)} \frac{\partial T(R,eV,E)}{\partial V} dE}{\frac{1}{eV} \int_0^{eV} \rho_s(E)\rho_t(-eV+E) \frac{T(R,eV,E)}{T(R,eV,eV)} dE} \\
&= \frac{\rho_s(eV)\rho_t(0) + A(V)}{B(V)} \tag{2.97}
\end{aligned}$$

に変形する。探針の表面電子状態密度 $\rho_t$ は一定であると仮定する、式(2.97)の分子の第1項は試料の表面電子状態密度 $\rho_s$ に比例する。分子の第2項と分母では $T(R, eV, E)$ 、 $\partial T(R, eV, E)/\partial V$  と $T(R, eV, E)$ の比が含まれているので、トンネル確率 $T$ に起因した指数関数的な変化が打ち消され、 $A(V)$ と $B(V)$ は $V$ に対して穏やかに変化する関数となることが望ましい。トンネル確率 $T$ に起因した探針と試料間距離 $R$ の依存性も除くことが期待される。(1・4)式では $A(V)$  は求める量 $\rho_s$ に対して穏やかに変化するバックグラウンドとして残り、 $B(V)$ は積分区間でトンネル確率の比 $T(R, eV, E)/T(R, eV, eV)$ で重みを付けた $\rho_s$ の平均であり、(1・4)式の $\rho_s$ を規格していると思なすことができる。 $(dI/dV)/(I/V)$ は $dI/dV$ よりも試料表面の電子状態密度をよりよく表すことができる。この近似は、フェルミ準位付近で試料の状態密度 $\rho_s$ がバンドギャップを持つ材料のように極めて0に近い場合を除き、良く成立していることが確かめられている[54]。

### 2.7.7 非弾性トンネル分光 (IETS)

最近注目される手法として非弾性トンネル分光IETSがある。これは、電子が分子の振動を励起し、非弾性的にトンネルするとらえることで分子の振動スペクトルを得ることができる。

エネルギー変化のない弾性トンネル過程のみを仮定した場合、式(1・1)で得られるトンネル電流は、接合に印加する電圧を上げていくと滑らかに増大するので、微分コンダクタンス $d^2I/dV^2$ も電圧に対して滑らかに増大していく、しかし、実際に金属、

絶縁層、金属構造の接合間に流れるトンネル電流を極低温下で検出し  $d^2I/dV^2$  の電圧依存性を計測してみると明確な構造が見られることが、1966 年始めに報告された[55]。

図 2.54(a)に金属、絶縁層、金属構造をもつトンネル接合系のエネルギー状態を示す。絶縁層中に  $\hbar\omega$  の振動エネルギーを持つ分子が含まれているとする。吸着分子系を観察する時の STM におけるトンネル接合に対応する。接合に印加する電圧  $V_s$  増加させると、両極のフェルミ準位は  $e\Delta V$  のエネルギー差を持ち、トンネル電流が流れる。 $0 < eV_s < \hbar\omega$  の間葉、トンネリングは右極の占有状態から左極の同じエネルギー準位に対応する非占有準位状態間で生じる、トンネル電流バイアス電圧の増加と共に滑らかに増加していく。これは弾性トンネルのみを仮定した場合に対応する。 $eV_s = \hbar\omega$  となるの時、弾性トンネルに加えて、トンネルの最中にエネルギー  $\hbar\omega$  を分子に与えてトンネルする経路が新たに加える。非弾性トンネル過程による電流が流れるとき、弾性トンネルの過程に加えて新たな電流経路が加えることとなる、全体のトンネル電流の増加は、 $V_s = \hbar\omega/e$  で曲点を持つことになる。図 2.54(b)に示すように、 $V_s = \hbar\omega/e$  でトンネル電流の 1 次微分はステップ状になり、2 次微分ではスペクトル中にピークとして観測される[55,56]。

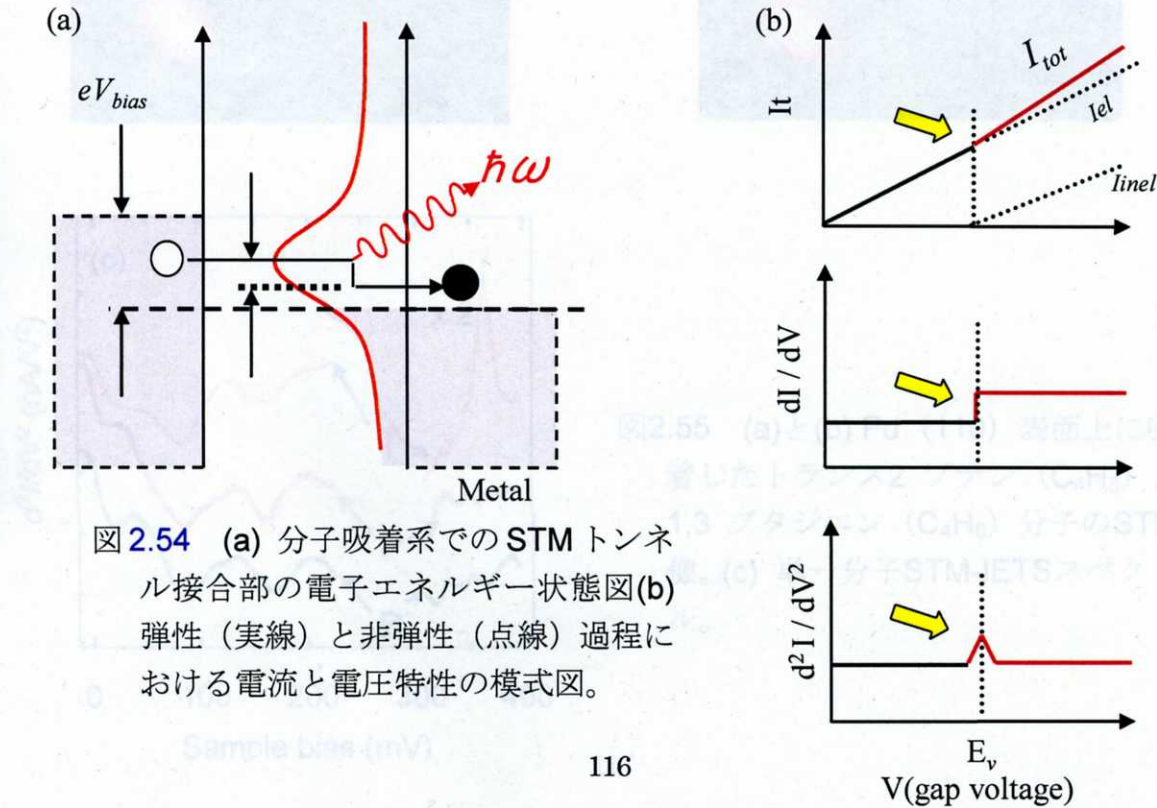


図 2.54 (a) 分子吸着系での STM トンネル接合部の電子エネルギー状態図(b) 弾性（実線）と非弾性（点線）過程における電流と電圧特性の模式図。

ここで、 $1\text{meV}=8.065\text{cm}^{-1}$ の関係から、例えば0から400mVまで電圧を掃引すれば、0から3200 $\text{cm}^{-1}$ 程度まで絶縁層中に存在する分子の振動エネルギーと比較をすることができる。低温で測定すれば、半値幅は1meV以下の振動スペクトルを計測することができる。フェルミ準位の温度分布に起因する熱的な影響は、温度 $T(\text{K})$ の時、次の式で表される[55]。

$$f(\nu) = \left( \frac{1}{kT} \right) \exp \nu \frac{(\nu - 2) \exp \nu + (\nu + 2)}{(\exp \nu - 1)^2} \quad (2.98)$$

ここで、 $eV$ を接合に印加するエネルギー（電圧）、 $eV_0$ は計測されるエネルギーとして、 $V=e(V-V_0)/kT$  ,  $k=0.0861\text{meV/K}$ である。この関数はガウス型に似ており、半値幅は $5.4kT$ となる。この幅は、液体窒素温度 $T=77\text{K}$ で $\sim 37\text{meV}$ （約300 $\text{cm}^{-1}$ ）、液体

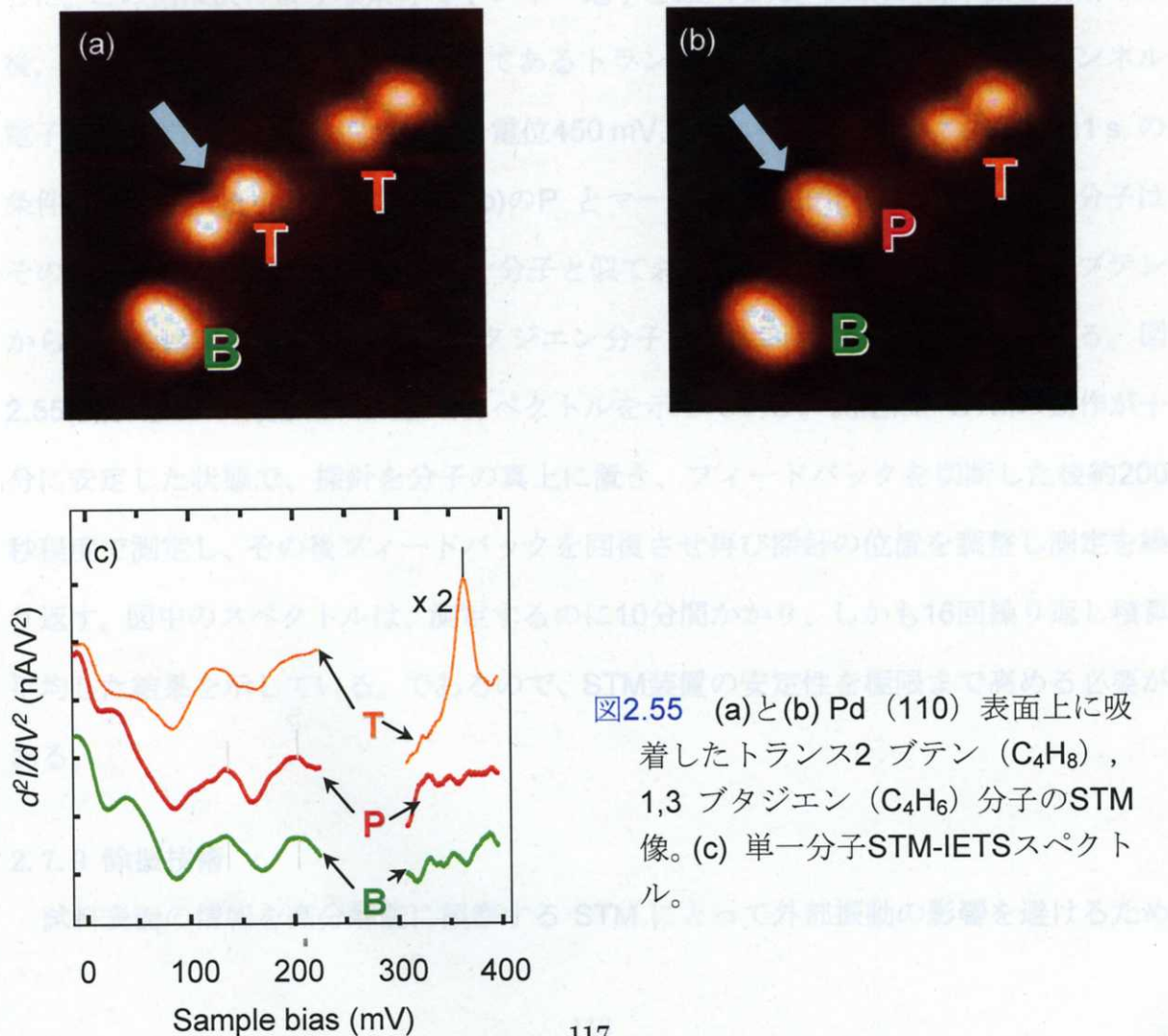


図2.55 (a)と(b) Pd (110) 表面上に吸着したトランス2 ブテン ( $\text{C}_4\text{H}_8$ ) , 1,3 ブタジエン ( $\text{C}_4\text{H}_6$ ) 分子のSTM像。(c) 単一分子STM-IETSスペクトル。

ヘリウム温度 $T=4.2\text{K}$ では、 $\sim 2\text{meV}$  (約 $16\text{cm}^{-1}$ ) となる。そのため、詳細な振動スペクトルを得るためには極低温下での測定が必要となる。

### 2.7.8 STMを用いた化学分析(STM-IETS)

STM-IETSの測定では、図2.55に示すように[57]、STMを使って引き起こした単一分子の化学反応種に対する化学分析にとっても役たっている。図2.55はその実際の例として、Pd(110)表面に吸着したトランス2ブテン分子とブタジエン分子が両方観測できる領域でこのマッピング手法が可能である。図でTはトランス2ブテン、Bは1,3ブタジエン分子を示し、前者がダンベル状に後者が楕円状に観察されている。トンネル電子を分子に注入すると、トランス2ブテンのSTM像の形状が変化することを見出した。この例は次のような条件でトンネル電子を注入した。図2.55(a)の像を観察した後、ティップを図の矢印でマークしてあるトランス2ブテン分子の上に置きトンネル電子を注入する。ここではサンプル電位 $450\text{ mV}$ 、トンネル電流 $7\text{ nA}$ 、注入時間 $1\text{ s}$ の条件で行った。その結果、図2.55(b)のPとマークした分子に変化した。この分子はその形状から判断するとブタジエン分子と似ており、この段階ではトランス2ブテンから2個の水素原子が脱離し、ブタジエン分子に変化した可能性が考えられる。図2.55(c)はその単一分子STM-IETSスペクトルを示している。測定は、STMの動作が十分に安定した状態で、探針を分子の真上に置き、フィードバックを切断した後約200秒程度で測定し、その後フィードバックを回復させ再び探針の位置を調整し測定を繰り返す。図中のスペクトルは、測定するのに10分間かかり、しかも16回繰り返し積算平均した結果を示している。であるので、STM装置の安定性を極限まで高める必要がある。

### 2.7.9 除振技術

試料表面の情報を高分解能に観察するSTMにとって外部振動の影響を避けるため



の除振技術は、非常に重要である。除振装置としては、図 2.56 に示すように、バネで吊す方式、またゴム製のバネや剛性の低い金属コイルを用いる方式、数枚の金属板の間にゴムを挟んで積み重ねた金属スタック方式などがある。図 2-1 は、除振装置と顕微鏡ユニットを単純化したモデルである[58]。床の振動振幅、除振台上の振動振幅、顕微鏡ユニットの探針部の振動振幅をそれぞれ  $X_0$ 、 $X_1$ 、 $X_2$  とすれば、除振の目的は、床の振動振幅  $X_0$  に対して、探針と試料間の振動振幅  $X_2 - X_1$  を顕微鏡観察に影響を与えない程度に小さくすることである。この時の運動方程式は系内での減衰を無視すれば、式(2・1)が得られる(ここに、 $M_1$ 、 $M_2$  は除振装置の質量、顕微鏡ユニットの探針側の質量、 $K_1$ 、 $K_2$  は各々除振装置のバネ定数、顕微鏡ユニットのバネ定数である)。また、 $\omega$  は床の振動周波数である。

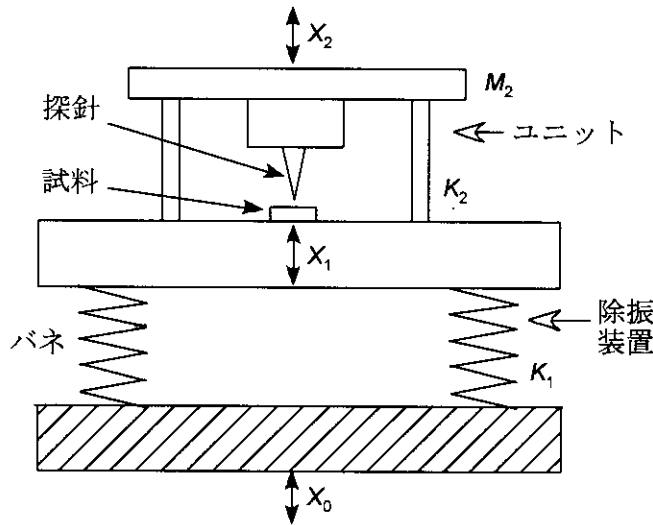


図 2-56 除振装置と走査プローブ顕微鏡ユニットの単純化モデル

$$M_1 \ddot{X}_1 + K_1 X_1 + K_2 (X_1 - X_2) = K_1 X_0 \sin \omega t \quad (2.99)$$

$$M_2 \ddot{X}_2 + K_2 (X_2 - X_1) = 0 \quad (2.100)$$

床の振動振幅と顕微鏡の探針と試料間の振動振幅との比を伝導率  $Z$  として次のよ

うに定義する。

$$Z = 20 \log \left( \frac{X_2 - X_1}{X_0} \right) \quad (2.101)$$

ここで、次のように床の振動振幅と除振装置の振動振幅との比を伝導率  $Z_1$ 、除振装置の振動振幅と顕微鏡ユニットの探針、試料間の振動振幅との比を伝導率  $Z_2$  とすれば、以下のようになる：

$$Z_1 = 20 \log \left( \frac{X_1}{X_0} \right) \quad (2.102)$$

$$Z_2 = 20 \log \left( \frac{X_2 - X_1}{X_1} \right) \quad (2.103)$$

また、系全体の伝導率は、対数表示であるから次のように各伝導率の和として求められる：

$$Z = Z_1 + Z_2 \quad (2.104)$$

ただし、ここでは、除振装置の質量  $M_1$  が顕微鏡ユニットの探針側の質量  $M_2$  よりある程度大きいとする。

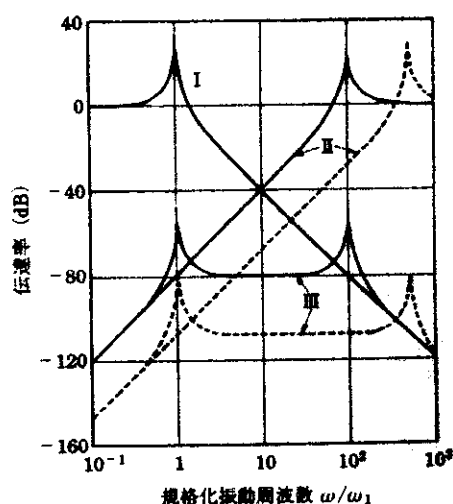


図 2-57 除振装置と走査プローブ  
顕微鏡ユニットの伝導率

図 2.57 は、伝導率  $Z_1$ 、 $Z_2$ 、 $Z$  を計算した結果である[58]。横軸は、除振装置の機械的共振周波数  $\omega_1=(K_1/M_1)^{1/2}$  で規格した床の振動周波数  $\omega_1$  である。曲線 I は、除振装置の伝導率  $Z_1$  であり、床の振動は、除振装置の共振周波数  $\omega_1$  を超えると除振装置に伝わりにくくなることがわかる。曲線 II は、顕微鏡ユニットの伝導率  $Z_2$  である。実線と点線は、顕微鏡ユニットの機械的共振周波数  $\omega_2=(K_2/M_2)^{1/2}$  が、それぞれ除振装置の共振周波数  $\omega_1$  の 100 倍と 500 倍の場合である。曲線 II より、除振装置の振動は、顕微鏡ユニットの機械的共振周波数  $\omega_2$  より低ければ、探針と試料間に伝わりにくくなる。曲線 III は、系全体の伝導率  $Z$  であり、顕微鏡ユニットの機械的共振周波数  $\omega_2$  が高いほう、系全体の伝達関数が低下していることがわかる。だから、装置全体の除振性能を上げさせるためには、除振装置の共振周波数をできるだけ下げ、顕微鏡ユニットの共振周波数をできるだけ上げることが重要であることがわかる。

#### 2.7.10 システムデザイン

最も一般的な極低温 STM 装置は Eigler の報告書で見ることができる。4 K 近くに冷却されるサンプルおよび STM ヘッドは壁に囲まれている。このタイプの装置はよい熱的安定性を維持することができるが、しかし、システムは、大きい傾向がある。また、サンプル取り扱いはやや困難である。それに比べて、ヘリウムフローの使用は、STM ヘッドのデザインおよびチェンバーを非常に小さくすることができ、サンプルトランスファーをより簡単にすることができた。ヘリウムフロータイプの使用は STM 開発の初期段階以来提案されたが、ヘリウムガスは沸騰ノイズを引き起こさないように、よい計画的なヘリウムフロー低温保持装置は市販で入手可能である。

低温 STM システムはヘッドおよびサンプルホルダーは振動防止システムのない Helitran ヘッドに直接接続している、この配置の最も大きな利点は、システムがコンパクトになりえるということである。また、たとえ 10 K 未満のサンプル温度でそれを操作することができても、他の道具を備えた STM システムのコンビネーションは

より容易になる。さらに、低温保持装置としての Helitran の使用、温度は変わることによりヘリウムの流量コントロールすることがでる。

### 2.7.11 装置全体の設計

図 2.58 に示すように、本実験で、ヘリウムフロックライオスタット LT3B Helitran (ARS 社製) を使用している、ヘリウムはデュワー側から Helitran を通して STM 側まで流れていく。ヘリウムデュワーはプラットフォームの上に載せ、装置すべて、6 個のエニダインと呼ばれるタイヤのみ ((YM-1B9-202、Enidine、NY) 共振周波数は 4Hz まで) で床振動を除震している。

システムは大きく分けて、STM 室 (UHV チェンバー)、試料準備室の 2 室構成となっており、STM 室と試料準備室は極高真空仕様となっている。試料準備室には加熱機構、蒸着機構、アルゴンイオンスパッター機構が装備されている。試料は傍熱加熱によりアニールもしくはフラッシュ昇温が可能である。試料の清浄化は、アルゴンイオンスパッタリングとアニールの併用サイクルになる。極高真空を作るために、イオンポンプ (IP)、チタン昇華ポンプ (TSP) を装備している。

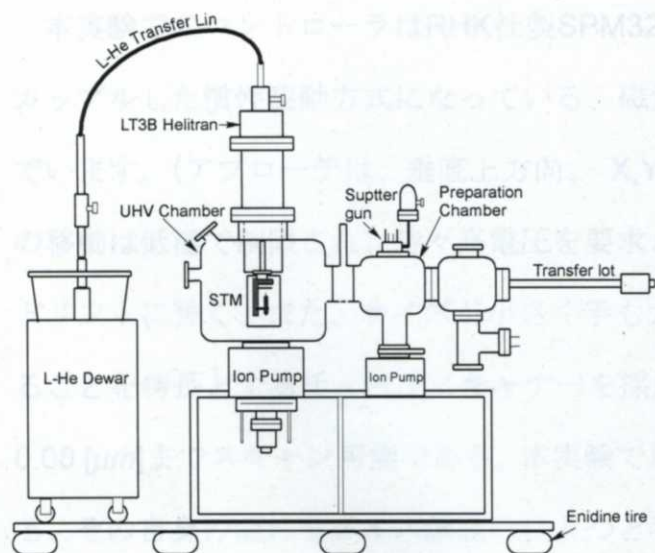
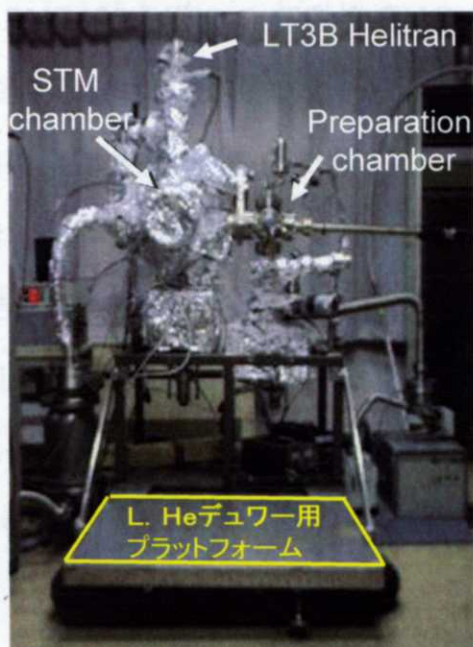


図 2-58 装置概略図





## 2.7.12 STM ユニット

本実験試作したSTMユニットは図2.59に示しているように、銅ブロックのサイズは縦10cm、横3.8cm、質量400 g 以内に収まっている。直接Helitranと接続しているのでバネなどの防振機構を持たせず、剛性が高く、軽く、小さいユニットとすることが必要である。顕微鏡本体の機械的共振周波数を高めて外部振動の影響を受けにくくなった、また冷却効率も良くなった、磁場中の使用を想定して、ダンパーユニットを組み込めことができない、また熱伝導良くするためにバネを使用していない。

サンプル台とCuブロックの間にドーナツ状のサファイア輪(直径5mm、内径3mm、厚さ2mm、4個)を挟まれ、熱伝導を良くしかも電氣的にCuブロックから分離された。wobble stickを用いてサンプルを転送し、シールドウィンドウを開けることにより可能になっている。

サンプルホルダの材料は厚さ1mmのステンレス310またはタンタル板である。試料アニールを行う場合では、エミッションは直接試料の裏面に当たるために、サンプルホルダに長方形の穴を開けた。

本実験でのコントローラはRHK社製SPM32とPMC100を用いて、粗動機構は磁石でカップルした慣性駆動方式になっている、磁氣的に連結される2枚のプレートを含んでいます。(アプローチは、垂直上方向、X,Y用の粗動機構は未整備である)。モータの移動は低温で制限され、時々高電圧を要求される。スキャナーは、対称性が良く熱ドリフトに強く、また、サイズが小さく手も大きいな変位が得られ、剛性を高められることを特長とするチューブスキャナーを採用し、室温で0.4 [ $\mu\text{m}$ ]、ヘリウム温度で0.08 [ $\mu\text{m}$ ]までスキャン可能である。本実験で用いたHelitranの長さは50cmとなっている、その自身の揺れもノイズ原因のひとつと考えられているので、サポッドチューブを付けた。

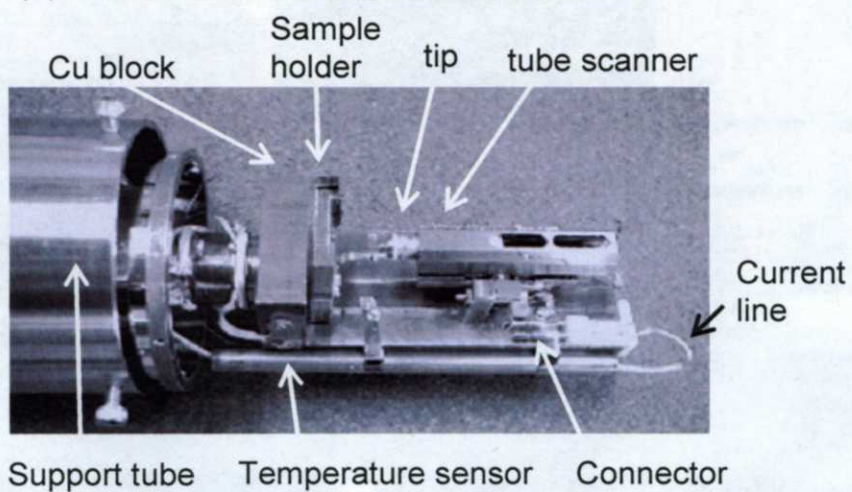
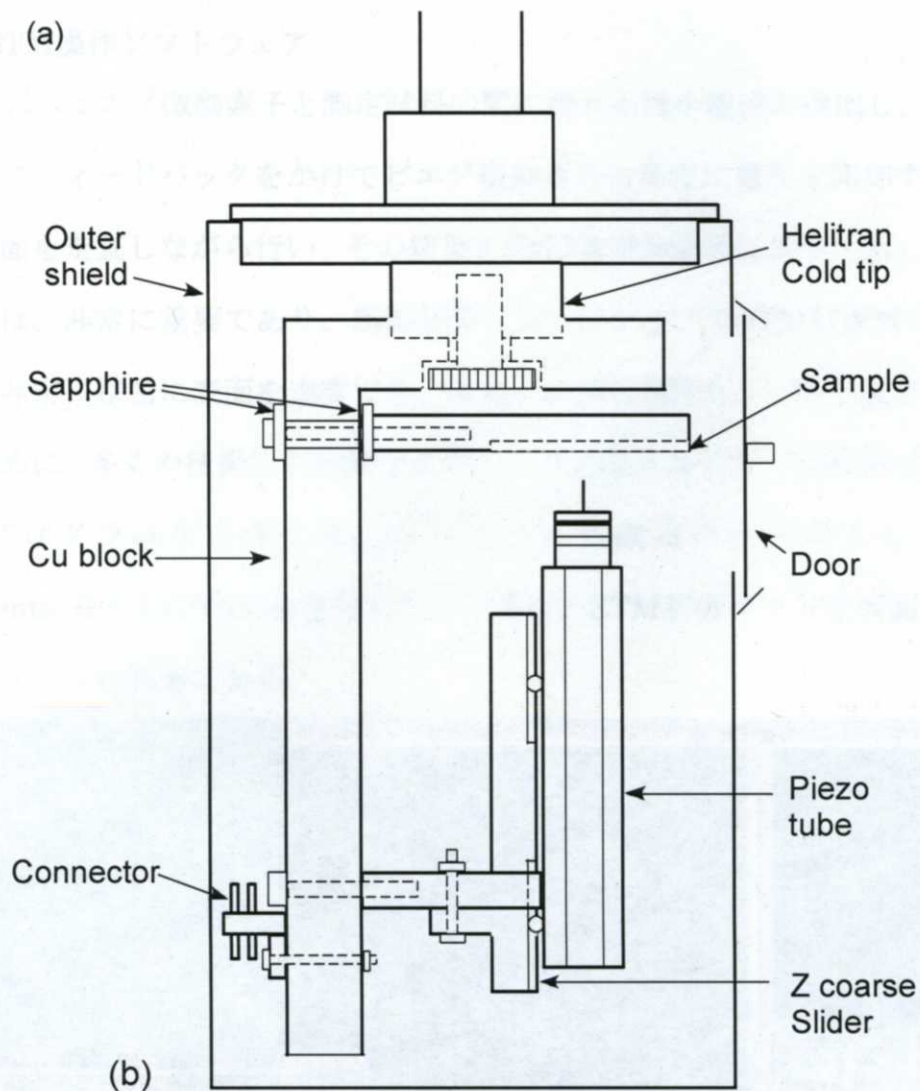


図 2.59 (a) STM ヘッド概略図 (b) STM ヘッド写真

### 2.7.13 STM操作ソフトウェア

STMでは、 piezo 微動素子と測定試料の間に流れる微小電流の検出し、増幅し、その値を元にフィードバックをかけて piezo 微動素子に新たに電圧を印加する、という作業を表面を走査しながら行い、その結果をSTM像表示装置に表示する。したがってその制御は、非常に重要であり、制御装置と piezo チップでSTMが構成されている。我々は、非常に精密に表面を走査でき、また、非常にS/Nのよい像を測定できるようにするために、多くの技術的な知識やノウハウが必要となるが、制御用のScanコントロールプログラムを自作した。プログラム作成用のツールとしてNational Instruments 社のLabViewを使用した。下図が、STM制御ソフトを画面に表示したときのパソコンの画面である。



図2.60 STM制御ソフトを画面

#### 2.7.14 STMヘッド

図2.61は、実験に使用しているScannerである。Scanner自体はSingleTubeScannerと呼ばれるものであり、室温で $2\mu\text{m}$ 範囲を走査可能となるように形状を決定し、配線した。使用したSTMを用いて、室温・大気中で、HOPGの原子ステップまで確認することができた。

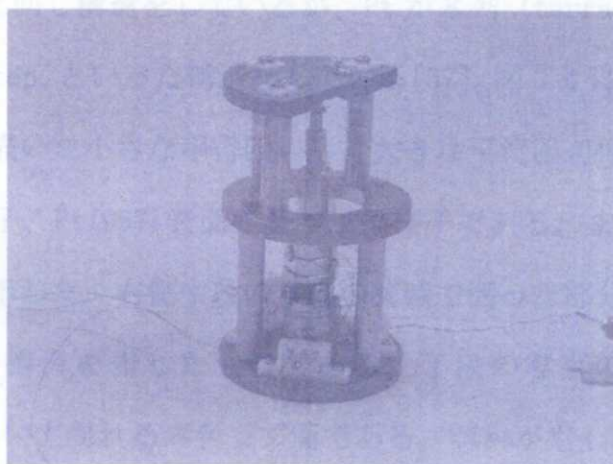


図2.61 STM Scanner



### 3. 実験結果

#### 3.1 CO/Pt(997) 面

固体表面における分子の振る舞い（動的過程）の素過程の一つである拡散過程について調べた。具体的には Pt(997) 表面における CO の拡散を調べた。Pt(997) は、ほとんど Pt(111) 面と同じ構造をしているが、Pt が 8 列 (terrace) 並んだ後に step、また、8 列並んで step、といった構造をしている [57]。図 3.1 に大まかな構造を示した。ブルーの実線で描いた小さな平行四辺形、大きな平行四辺形は、それぞれ Pt(111) 表面の基本単位格子、Pt(997) 表面の基本単位格子である。また、テニスボールを使った模型の写真も示した。右側中段の写真の実線で囲った部分が Pt(111) 面を上から見たときの表面の構造を表したものである。下段の写真の青実線で囲った部分が Pt(997) 表面において現れるステップ面である。試料がもし理想的な Pt(9 9 11) といった指数で表される表面であれば上段の写真の青実線で囲まれた部分がステップ面として現れることになる。

図 3.2 は、Pt(997) 表面構造の実空間、逆空間の模式図と LEED パターンを表したものである。Pt(997) 表面を清浄化した後に理想的な表面構造が形成されていることがわかる。

この表面を 50, 60K 以下の低温にした状態で CO を吸着させた後に、FTIR をとると、図 3.3 に示したように 2 つのピークが観測される [58]。単位は、横軸が wavenumber、縦軸が吸収である。これらは 2 つとも Pt 原子の真上に吸着した on-top CO の CO 伸縮振動であることが知られている。2090cm<sup>-1</sup> のピークは terrace に吸着した CO、2065cm<sup>-1</sup> のピークは step に吸着した CO である。この表面を 160K 程度まで加熱しますと 1 本のピークになる。加熱すると、terraceCO が拡散するが、Terrace は 8 列しかないので動き回っているうちに step に達する。ところが step site は CO にとって

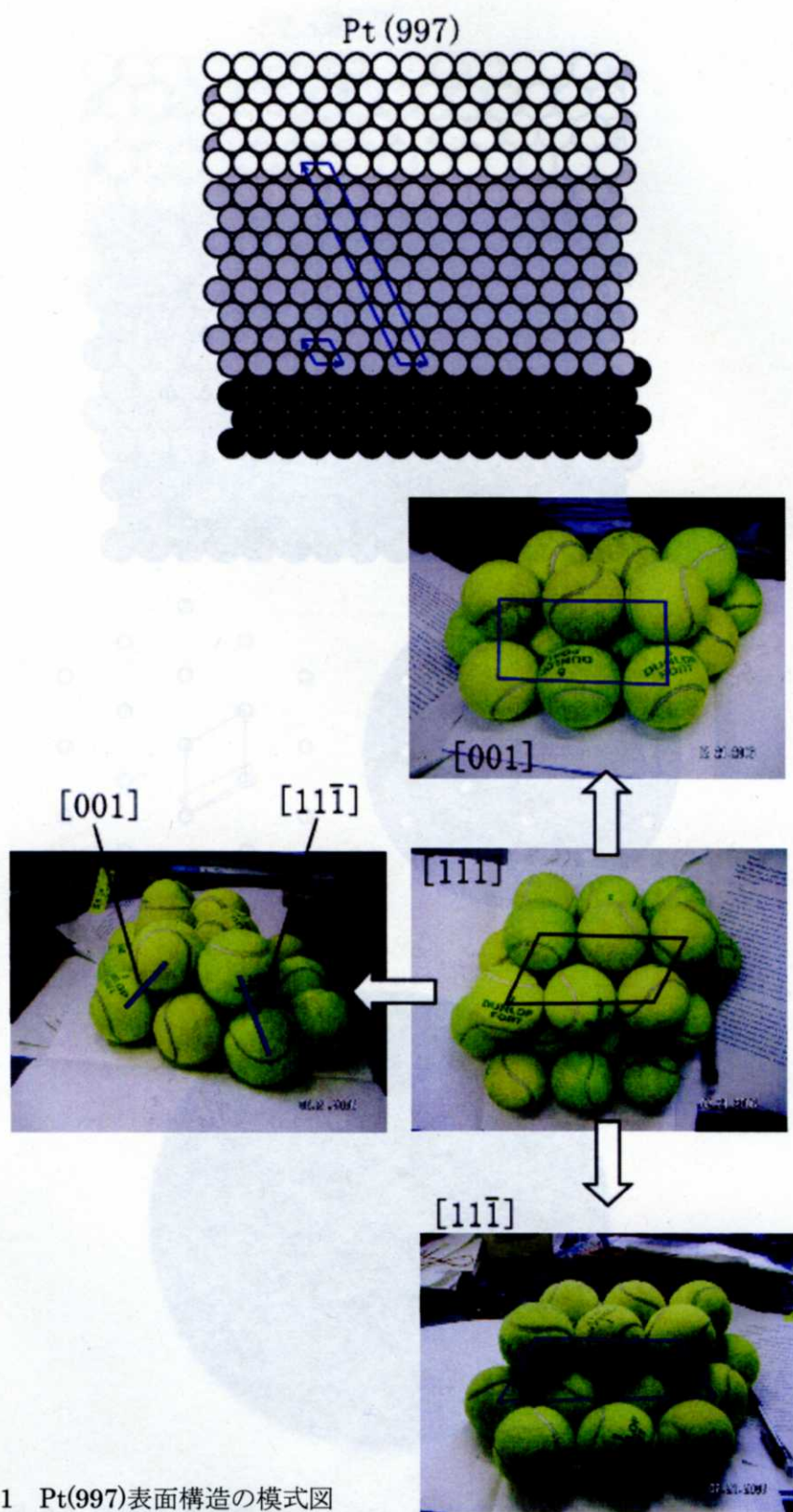


図 3.1 Pt(997)表面構造の模式図

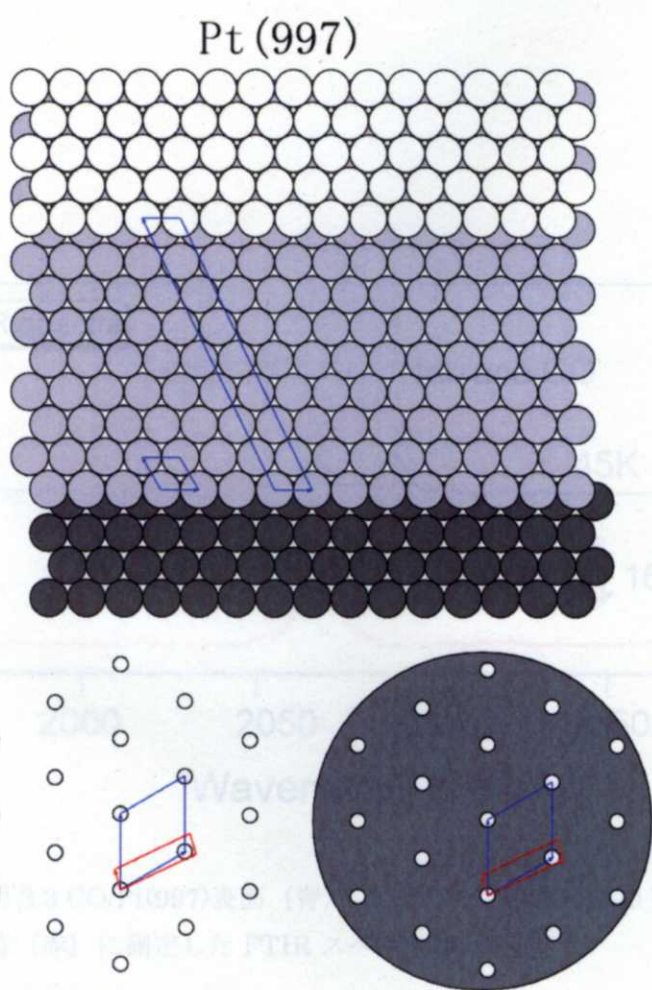


図 3.2 Pt(997)表面構造の実空間、逆空間の模式図と  
LEED パターン





非常に安定なサイトであるため、一旦 step に吸着した CO はそこでトラップされてしまう。そのため 160K までの加熱で、最終的にはすべての CO が step に吸着し stepCO のみが観測される、と考えられる。この結果を模式的に表したのが図 3.4 である。

本研究では Pt(997) 表面における CO の拡散を調べるが、CO の拡散を起こすために、熱ではなく運動エネルギーを制御した希ガス原子を当てた。拡散が起これば CO は step に到達してトラップされるので、step に吸着した CO の量を測定することによって拡散をある程度評価することができる。

実験では、45K に保った Pt(997) 表面に被覆率約 0.05 だけ CO を吸着させた後に、希ガス原子を照射して、CO の拡散を調べた。おもに希ガス原子の運動エネルギー、および希ガス原子の入射方位を変化させて実験を行った。希ガス原子の運動エネルギーは、0.63eV 以下である。希ガス原子の入射方位は step 面を階段に見立てると階段の上からと下からである。また、希ガス原子の入射角度は、ほとんどが 45 度である。希ガス原子 (Ne) の入射方位、入射角度の模式図を図 3.5 に示した。

## 3.2 運動エネルギー依存性

Ne を当てる前の CO 吸着面のスペクトルが図 3.6 の (a) で、この表面に 0.23eV の Ne を当てていったときのスペクトルが (b)–(d) である。図からわかるように大きな変化はない。ところが、CO 吸着面に 0.56eV の Ne をあてていくと (e)–(j) に示したように terraceCO が減り、stepCO の強度が増加した。この結果から、図 3.4 の (c) に示したように 0.56eV の Ne を照射することにより CO が拡散し、step に捕らえられたものと考えられる。この実験においては、Ne の入射角が 45 度であるので、0.23eV の Ne の運動エネルギーの表面並行方向成分は 0.12eV である。そして Ne も CO も剛体球であると仮定すると、この Ne が CO に当たったときに CO が得ることのできる最大のエネルギーは 0.11eV である。一方、0.56eV の Ne の運動エネルギーの表面並行方向成分は

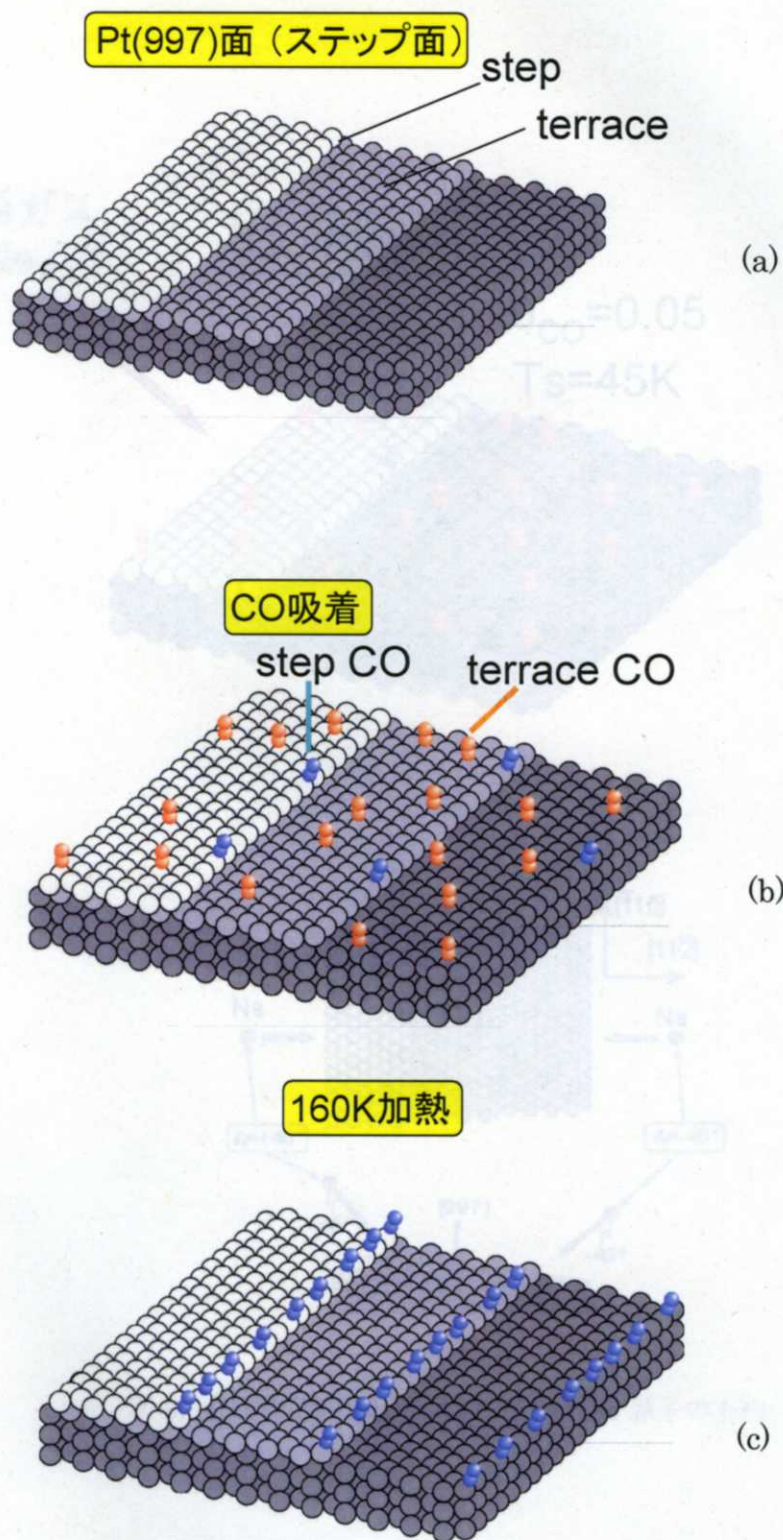


図 3.4 Pt(997)清浄表面、CO 吸着面、160 K 加熱面の模式図

希ガス  
(Ne,Ar)

CO/Pt(997)

$\theta_{\text{CO}}=0.05$   
 $T_s=45\text{K}$

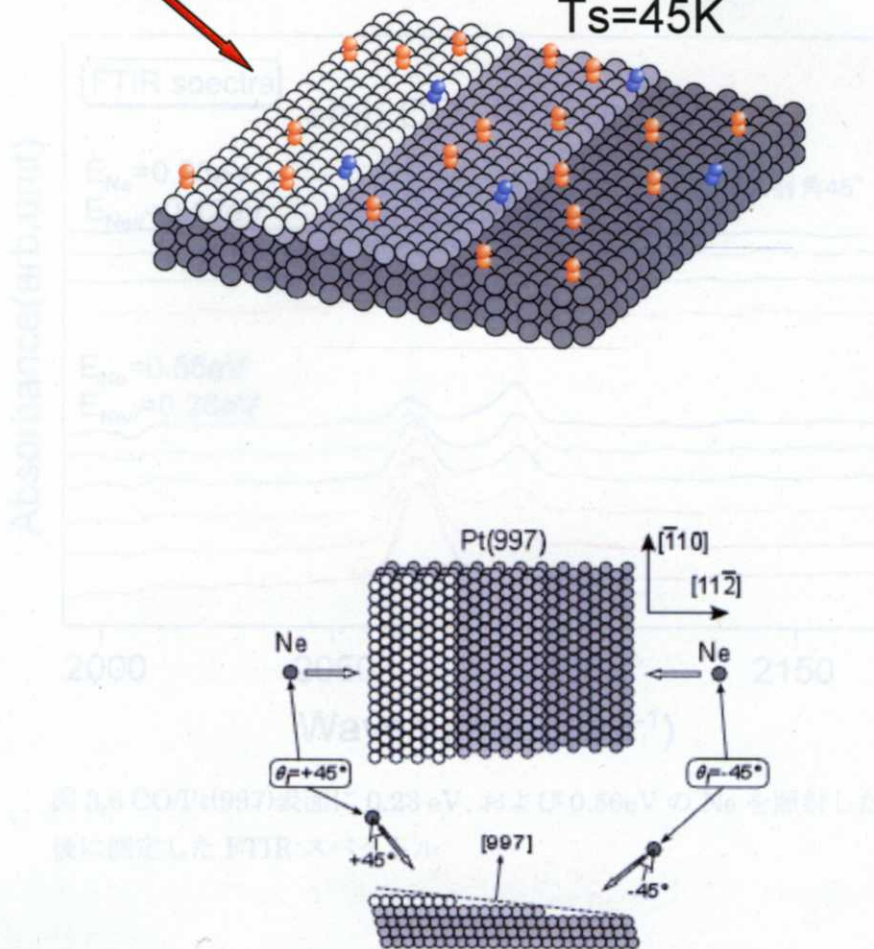


図 3.5 CO/Pt(997)表面に対する入射 Ne 原子の方向

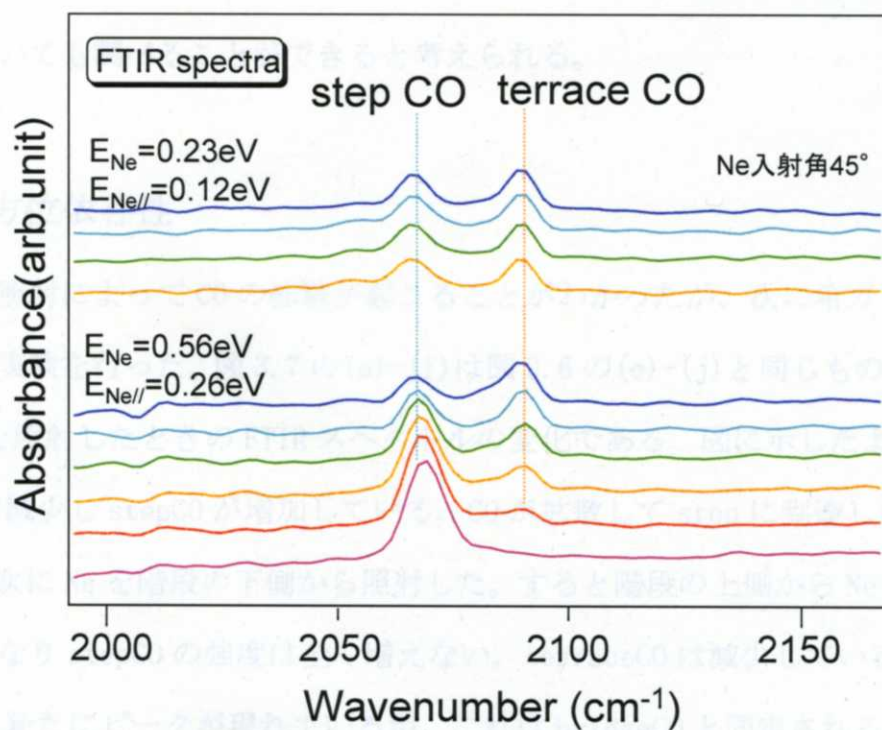


図 3.6 CO/Pt(997)表面に 0.23 eV、および 0.56 eV の Ne を照射した後に測定した FTIR スペクトル

0.28eV である。同様に剛体球を仮定すると、Ne が CO に当たったときに CO が得ることのできる最大のエネルギーは 0.26eV である。このとき Ne 衝突により CO の拡散が起きた。文献によると、この表面における CO の拡散の活性化エネルギーは 0.19eV であるので、比べると対応していることがわかり。つまり 0.19eV よりも小さいエネルギーを得ても CO は拡散しないが、0.19eV よりも大きなエネルギーを得ると CO は拡散した。この表面では CO の拡散の活性化エネルギーはすでにわかっているが、未知の拡散についても調べることができると考えられる。

### 3.3 入射方位依存性

希ガスの照射によって CO の拡散が起こることがわかったが、次に希ガスの入射方位を変えて実験を行った。図 3.7 の (a)-(f) は図 3.6 の (e)-(j) と同じものと階段の上側から Ne を照射したときの FTIR スペクトルの変化である。図に示したように terraceCO が減少し stepCO が増加している。CO が拡散して step に到達したことを表している。次に Ne を階段の下側から照射した。すると階段の上側から Ne を照射したときとは異なり stepCO の強度は全く増えない。terraceCO は減少している。そして 1870cm<sup>-1</sup> に新たにピークが現れているが、これは bridgeCO と同定される。この実験では CO の被覆率は約 0.05 であるが、そのような低被覆率では CO はすべて on-top であると報告されている。しかし、被覆率が 0.3 程度以上になると bridgeCO が現れると報告されている。であるので、階段下側から Ne を当てた場合は、terraceCO は拡散するが、階段を上ることはできずテラスの端に寄せられて局所的に密度が高くなって bridgeCO があらわれたと考えてられる。CO が階段を上るにはもっとエネルギーが必要なのであろう、と考えられるが、今のところ、この点については今後の検討課題である。



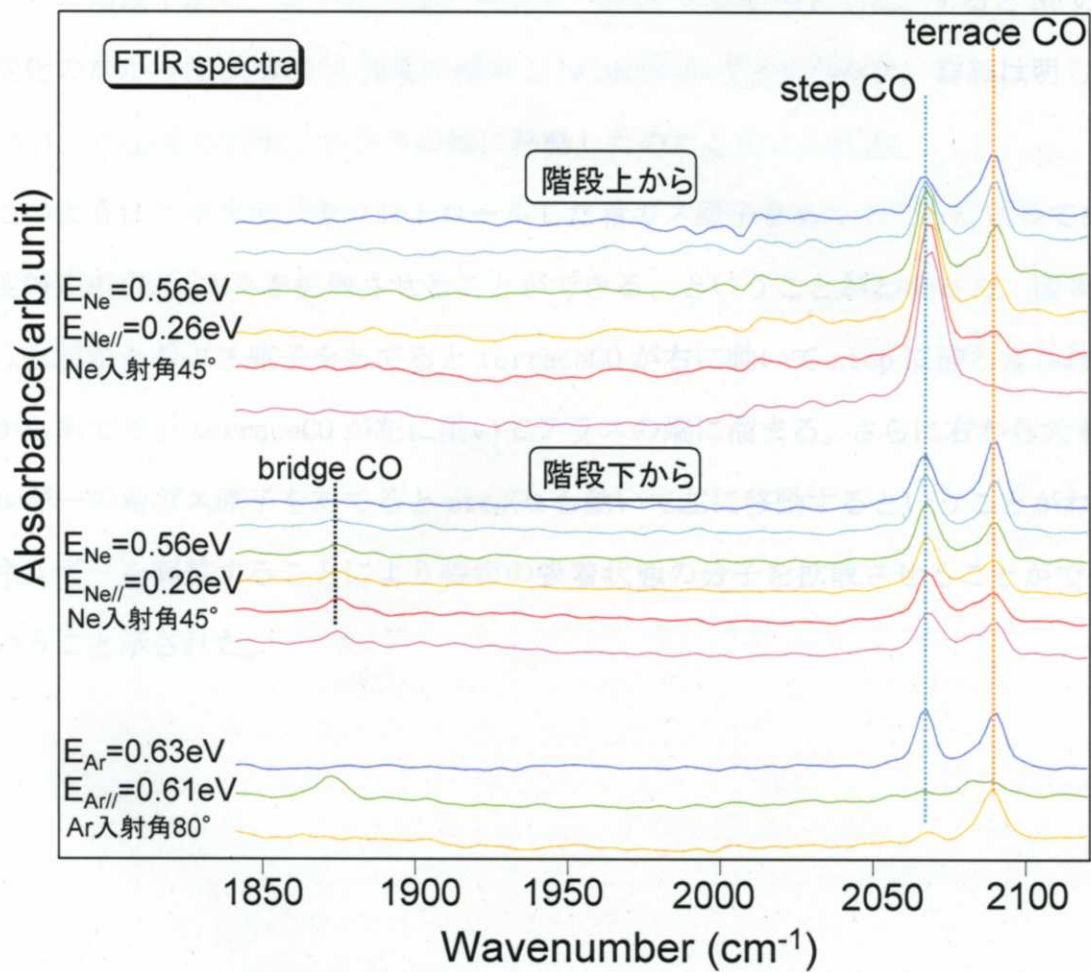


図 3.7 CO/Pt(997)表面に 0.56eV の Ne を階段上から、および階段下から照射した後に測定した FTIR スペクトル

さらに階段下から、より大きなエネルギーをもつ Ar を照射した。すると Ne の場合は変化のなかった stepCO も強度が減少し bridgCO が大きくなった。詳細は明らかでないが、stepCO も拡散しテラスの端に移動したのだと考えられる。

このようにエネルギーをコントロールした希ガス原子をあてることによってある程度特定の方向に CO を拡散させることができる、ということがわかった。図 3.4 でいうと左から希ガス原子をあてると terraceCO が右に動いて step に捕らえられる、右からあてると terraceCO が左に動いてテラスの端に溜まる。さらに右から大きなエネルギーの希ガス原子をあてると stepCO も動いて左に移動するということがわかりエネルギーを調整することにより特定の吸着状態の分子を拡散させることができる、ということ示された。

## 参考文献

- [1] 寺原政徳、修士論文、平成 11 年、東北大学理学部化学科。
- [2] S.T. Ceyer, *Science*. **249**, 133 (1990).
- [3] Y. Zeiri, J. J. Low and W. A. Goddard III, *J. Chem. Phys.* **84**, 2408 (1986).
- [4] J. D. Beckerle, A. D. Jonson and S.T. Ceyer, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 685 (1989).
- [ 5 ] J. D. Beckerle, A. D. Jonson and S.T. Ceyer, *J. Chem. Phys.* **93**, 4047 (1990).
- [ 6 ] S.T. Ceyer, *Langmuir*. **6**, 82 (1990).
- [7] Y. Zeiri, *Surf. Sci.* **231**, 404 (1990).
- [8] L. Romm, Y. Zeiri and M. Asscher, *J. Chem. Phys.* **108**, 8605 (1998).
- [ 9 ] L. Romm, M. Asscher and Y. Zeiri, *J. Chem. Phys.* **110**, 3153 (1999).
- [10] D. Veric and J. Levis, *J. Chem. Phys.* **104**, 9629 (1996).
- [11] G. Szulczewski and J. Levis, *J. Chem. Phys.* **101**, 11070 (1994).
- [ 12 ] G. Szulczewski and J. Levis, *J. Chem. Phys.* **103**, 10238 (1995).
- [13] D. Veric and J. Levis, *Surf. Sci.* **396**, 327(1998).
- [14] C. Akerlud, I. Zoric and B. Kasemo, *J. Chem. Phys.* **104**, 7359 (1996).
- [ 15 ] C. Akerlud, I. Zoric and B. Kasemo, *J. Chem. Phys.* **109**, 737 (1998).
- [16] L. Vattuone, P. Gambardella, F. Cemic, U. Valbusa and M. Rocca, *Chem. Phys. Lett.* **278**, 245 (1997).
- [ 17 ] L. Vattuone, P. Gambardella, U. Burghaus, F. Cemic, A. Cupolillo, U. Valbusa and M. Rocca, *J. Chem. Phys.* **109**, 2490 (1998).
- [18] D. Kulginov, M. Persson, C. T. Rettner, *J. Chem. Phys.* **106**, 3370 (1997).
- [19] E. Por and M. Asscher, *J. Chem. Phys.* **90**, 3405 (1989).
- [20] R.T Pack, R. B. Walker and B. Kendrick, *Chem. Phys. Lett.* **276**, 255 (1997).
- [ 21 ] L. Romm, M. Asscher and Y. Zeiri, *J. Chem. Phys.* **110**, 11023 (1999).
- [22] R. G. Musket, W. Mclean, C. A. Colmenares, D. M. Makowiecki and W. J. Siekhaus, *Appl. Surf. Sci.* **10**, 143 (1982).
- [23] S. A. Francis and A. H. Elison, *J. Opt. Soc. Amer.* **49**, 131 (1959).
- [24] B. E. Hayden, *Vibrational Spectroscopy of Molecules on Surfaces* (edited by J. T. Yates, Jr. And T. E. Madey), Plenum, New York, (1987).
- [25 ] Y. J. Chabal, *Surf. Sci. Rep.* **8**, 211 (1988).
- [26 ] A. M. Bradshaw and E. Schweizer, *Adv. Spectroscopy* **16**, 413 (1988).



- [27] R. G. Greenler, *J. Chem. Phys.* **44**, 310 (1966).
  - [28] 末高 洽：「表面赤外およびラマン分光」(アイピーシー、1990) .
  - [29] J. D. E. McIntyre and D. E. Aspens, *Surf. Sci.* **24**, 417 (1971).
  - [30] H. Ibach, *Surf. Sci.* **66**, 56 (1977).
  - [31] 田中誠之、寺前紀夫 「赤外分光法」(共立出版、1993)
  - [32] Atomic and Molecular Beam Methods, Vol.1, Oxford University Press (1988).
  - [33] L. J. Radziemski, D. A. Cremers, *Laser-Induced Plasmas and Applications*, Marcel Dekker, INC. New York and Basel, 1989.
  - [34] E. Damon and R. Thomlinson, *Appl. Opt.* **2**(1963) 546.
  - [35] R. G. Geyerand, A. F. Haught, *Phys. Rev. Lett.* **9**(1963), 401.
  - [36] R. W. Minck, *J. Appl. Phys.* **35** (1964), 252.
  - [37] Yu. P. Raizer, *Laser Induced Discharge Phenomena*, New York, Consultants Bureau.
  - [38] D. C. Smith, and R. G. Meyerand, Laser radiation induced gas breakdown, in *Principles of Laser Plasma*, Wiley, New York, 457-504.
  - [39] C. Grey-Morgan, *Rep. Prog. Phys.* **38**(1975)621.
  - [40] J. F. Ready, *Effects of High-Power Laser Radiation*, Academic Press, New York.
  - [41] E. Yablonovich, *Phys. Rev. Lett.* **32**(1974) 1101.
  - [42] E. Yablonovich, *Phys. Rev. A* **10**(1975) 1888.
  - [43] T. Keldysh, *Sov. Phys. JETP* **20** (1965)1307.
  - [44] Y. B. Zeldovich, and Y. D. Raizer, *Sov. Phys. JETP* **20** (1965)772.
  - [45] S. Geltman, *J. Quant. Spectr. Rad. Trans.* **13** (1973) 601.
  - [46] V. Kas'yanov, A. Starostin, *Sov. Phys. JETP* **21** (1965)193.
  - [47] 平井紀光、実用レーザー技術、共立出版、1987.
  - [48] 朱娜、修士論文、平成 18 年、東北大学理学部化学科.
  - [49] 道祖尾 恭之、私信.
  - [50] T. Komeda, Y. Kim, *Riken Rev.* (2001) 26.
  - [51] 塚田捷：『仕事関数』、共立出版社 (1983)
  - [52] Y. Kuk and P. J. Silberman: *Rev. Sci. Instrum.* **60** (1989)165.
  - [53] Y. Kuk and P. J. Silberman: *Rev. Sci. Instrum.* **60** (1989)165.
  - [54] J. A. Strosio, R. M. Feenstra and A. P. Fein: *Phys. Rev. Lett.* **57** (1986)2579.
  - [55] R. C. Jaklevic and J. Lambe: *Phys. Rev. Lett.* **17** (1966)1139.
- J. Lambe and R. C. Jaklevic: *Phys. Rev.* **165** (1968)821.

- [56] P.K.Hansma ed.: *Tunneling spectroscopy*, Plenum, New York(1982).
- [57] T.Komeda, Y.Kim, Phys. Rev. Lett. **89** (2002), 126104.
- [58] 重川秀美、吉村雅満、坂田亮、川津璋:『走査プローブ顕微鏡と局所分光』、  
裳華房(2005).
- [59] E. Hahn, F. Alexander, R. Holger and K. Kern, Surf. Sci. **297** (1993) 19.
- [60] J. Yoshinobu, N. Tsukahara, F. Yasui, K. Mukai and Y. Yamashita, Phys. Rev. Lett.  
**90** (2003) 248301.

本報告書収録の学術雑誌等発表論文は本ファイルに登録しておりません。なお、このうち東北大学在籍の研究者の論文で、かつ、出版社等から著作権の許諾が得られた論文は、個別に **TOUR** に登録しております。